

# Influencia de la estructura electrónica local en las propiedades de las superficies y su estudio mediante microscopía de efecto túnel

Memoria presentada por

**Fabián Calleja Mitjá**

para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas  
Departamento de Física de la Materia Condensada  
Universidad Autónoma de Madrid  
Julio de 2007

Tesis dirigida por Amadeo López Vázquez de Parga



*A Beatriz*

# Índice general

<b>Introducción</b>	<b>7</b>
<b>1. El sistema experimental</b>	<b>9</b>
1.1. Características generales . . . . .	9
1.2. Sistemas de preparación de muestras y puntas . . . . .	13
1.3. Técnicas de caracterización de muestras . . . . .	18
1.4. El microscopio de efecto túnel . . . . .	21
<b>2. Resolución atómica sobre superficies de óxidos metálicos</b>	<b>26</b>
2.1. Introducción . . . . .	26
2.2. Teoría de la microscopía de efecto túnel . . . . .	28
2.2.1. Formalismo de Bardeen y aproximación de onda s . . . . .	28
2.2.2. Estructura y composición química de la punta . . . . .	38
2.2.3. Interacciones punta-muestra . . . . .	40
2.2.4. Limitaciones del formalismo de Bardeen . . . . .	41
2.3. Sistema O/Ru(0001) . . . . .	42
2.3.1. Preparación de la muestra y la punta . . . . .	42
2.3.2. El substrato Ru(0001) . . . . .	42
2.3.3. Las superestructuras de oxígeno: (2×2), (2×1) y (1×1) . . . . .	42
2.3.4. Detalles de las simulaciones . . . . .	45
2.4. Resultados . . . . .	45
2.4.1. Identificación de las posiciones atómicas . . . . .	45
2.4.2. Influencia de los parámetros de túnel . . . . .	50
2.4.3. Influencia de la terminación química de la punta . . . . .	54
2.5. Conclusiones . . . . .	56
<b>3. Efectos cuánticos asociados al tamaño en películas metálicas</b>	<b>58</b>
3.1. Introducción . . . . .	58
3.2. Sistema Pb/Cu(111) . . . . .	65
3.2.1. Preparación de la muestra . . . . .	65
3.2.2. Las superficies Cu(111) y Pb(111) . . . . .	65

3.2.3.	Estructura electrónica . . . . .	67
3.2.4.	Crecimiento del plomo a temperatura ambiente . . . . .	67
3.2.5.	Crecimiento del plomo a baja temperatura . . . . .	71
3.2.6.	Evolución térmica . . . . .	76
3.2.7.	Evolución temporal a 300 K . . . . .	83
3.2.8.	Altura aparente . . . . .	88
3.3.	Sistema Pb/Si(111) . . . . .	92
3.3.1.	Preparación de la muestra . . . . .	92
3.3.2.	El sustrato Si(111) . . . . .	92
3.3.3.	Estructura electrónica . . . . .	94
3.3.4.	Crecimiento del plomo . . . . .	94
3.3.5.	Altura aparente . . . . .	98
3.4.	Comparativa de resultados y conclusiones . . . . .	101
<b>Conclusiones generales</b>		<b>107</b>
<b>Bibliografía</b>		<b>109</b>
<b>Lista de publicaciones</b>		<b>114</b>
<b>Agradecimientos</b>		<b>117</b>



# Introducción

Desde la construcción del primer microscopio óptico a principios del siglo XVII los microscopios han ido evolucionando a lo largo de la historia alcanzando progresivamente una mayor resolución. Posiblemente los primeros microscopistas no imaginaban que algún día se alcanzaría resolución atómica, pero ese día llegó en 1955 cuando Erwin Müller y Kanwar Bahadur obtuvieron una imagen de átomos de tungsteno mediante un microscopio de campo iónico (Field Ion Microscope, FIM<sup>1</sup>) [1, 2]. El FIM, inventado por el mismo Müller, fue por tanto el primer microscopio en alcanzar resolución atómica y 15 años más tarde, en 1970, le siguió el microscopio electrónico [3]. Por desgracia, tanto los FIM's como los microscopios electrónicos alcanzaban esta resolución únicamente en determinadas muestras y bajo determinadas circunstancias, de modo que la resolución atómica estaba limitada a algunos pocos casos muy concretos. Esta situación cambió a principios de los años 80, cuando Gerd Binnig y Heinrich Rohrer inventaron el microscopio de efecto túnel (Scanning Tunneling Microscope, STM) [4]. En 1983 Binnig y Rohrer obtuvieron la primera imagen STM con resolución atómica sobre la superficie Si(111)-(7×7) [5] (lo que permitió determinar la estructura de ésta) y poco tiempo después, en 1985, otros grupos que habían construido sus propios STM's también obtuvieron imágenes con resolución atómica sobre las superficies GaAs(110) [6] y Pt(100) [7], y sobre películas de Ge crecidas sobre Si(111) [8]. Como se pudo ver ya en estos primeros resultados, el STM abrió la posibilidad de alcanzar resolución atómica de forma rutinaria sobre un gran número de superficies y, en 1986, Binnig y Rohrer recibieron el premio Nobel de física<sup>2</sup>. Hoy en día el STM sigue siendo el único instrumento que permite alcanzar resolución atómica rutinariamente, con el principal requisito de que la muestra sea metálica o semiconductora<sup>3</sup>.

---

<sup>1</sup>En esta memoria se utilizan los acrónimos en inglés.

<sup>2</sup>Este premio Nobel fue compartido con Ernst Ruska, el inventor del microscopio electrónico.

<sup>3</sup>El microscopio de fuerza atómica (Atomic Force Microscope, AFM), que es el principal descendiente del STM, también permite alcanzar resolución atómica sobre algunas superficies, aunque esto se consigue en muy pocos casos en comparación con el STM. La principal ventaja del AFM es que permite trabajar con muestras tanto aislantes como metálicas o semiconductoras, mientras que el STM no permite trabajar con muestras aislantes.

Ahora bien, el STM es sensible principalmente a la estructura electrónica local de la superficie de la muestra y esto dificulta la interpretación de los datos en términos de topografía, especialmente en el caso de las imágenes con resolución atómica. En estas imágenes se detecta la periodicidad atómica de la superficie porque la estructura electrónica local suele oscilar siguiendo dicha periodicidad, pero la identificación de las posiciones atómicas exactas en las imágenes generalmente es muy difícil. Esto se pudo comprobar por primera vez sobre la superficie GaAs(110), donde se observó que las protrusiones en las imágenes se desplazaban entre las posiciones de los átomos de galio y arsénico en función de las condiciones de túnel empleadas [9]. En algunos experimentos la identificación de las posiciones atómicas no es realmente necesaria y se puede prescindir de ella, pero en otros es imprescindible. Por ejemplo, en el caso de las superficies de óxidos metálicos, la identificación de las posiciones de los átomos de oxígeno y los átomos metálicos en las imágenes es fundamental para entender los procesos que tienen lugar en ellas. En el capítulo 2 de esta memoria se estudia este problema.

Por otra parte, la alta sensibilidad del STM a la estructura electrónica local se puede aprovechar para obtener información precisamente acerca de la estructura electrónica de la superficie con una resolución espacial sin precedentes. De hecho ésta era la idea original de Binnig y Rohrer, que cuando empezaron a pensar en el STM estaban buscando una técnica espectroscópica con sensibilidad local, y no un microscopio [10]. Este otro enfoque del STM dio lugar a la espectroscopía túnel de barrido (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS), que empezó a dar resultados en 1985 [11]. La principal ventaja de esta técnica frente a las demás técnicas espectroscópicas es su enorme resolución espacial. Mediante STS es posible acceder a la estructura electrónica local con resolución atómica. Esto es particularmente útil en el estudio de nanoestructuras sobre superficies, ya que abre la posibilidad de estudiar cada nanoestructura por separado. Combinando la espectroscopía túnel con la capacidad de barrido del STM, en algunos casos es posible caracterizar la estructura electrónica y estudiar determinadas propiedades de la nanoestructura en cuestión simultáneamente. En el capítulo 3 se utiliza este método para estudiar los efectos cuánticos asociados al tamaño en las películas metálicas nanométricas.

Así pues, en esta memoria se estudian dos casos opuestos de la influencia de la estructura electrónica local en las propiedades de las superficies mediante microscopía de efecto túnel. Por un lado, en el capítulo 2, se estudia el problema de la interpretación de las imágenes STM con resolución atómica tomadas sobre las superficies de óxidos metálicos, donde la alta sensibilidad a la estructura electrónica local es un inconveniente. Por otro lado, en el capítulo 3, se aprovecha precisamente esta alta sensibilidad para estudiar los efectos cuánticos asociados al tamaño en las películas metálicas nanométricas.

# Capítulo 1

## El sistema experimental

### 1.1. Características generales

Los experimentos que se presentan en esta memoria se realizaron en el laboratorio de superficies de la universidad Autónoma de Madrid (LASUAM), en un sistema experimental diseñado por el Dr. Juan José Hinarejos Murillo. La mayor parte de los componentes de este sistema se construyeron en los talleres SEGAIN-VEX de la universidad y en el taller mecánico del departamento de física de la materia condensada. El sistema fue montado y puesto en funcionamiento durante el transcurso de esta tesis.

Nuestro sistema experimental está compuesto básicamente por tres campanas de ultra alto vacío (Ultra High Vacuum, UHV) interconectadas. En la figura 1.1 se muestra una foto de la vista frontal del sistema, y en la figura 1.2 se muestran unos diagramas de la vista superior y frontal. En estos diagramas las tres campanas están coloreadas en amarillo, azul y verde respectivamente, y los principales componentes de cada una de ellas se indican mediante números. El color amarillo corresponde a la campana principal, que está destinada a la preparación y caracterización de las muestras. En esta campana hay un manipulador de traslación y rotación (número 1) que sirve para desplazar los portamuestras y portapuntas por su interior. El manipulador tiene en su extremo un dispositivo de recepción de portamuestras y portapuntas con dos contactos eléctricos para el paso de corriente a través de los sistemas de calentamiento de los portamuestras. En la campana principal también hay una corona de evaporadores y un cañón de iones (número 2). Los evaporadores, el cañón de iones y los sistemas de calentamiento de los portamuestras, que sirven para la preparación de las muestras, se describen detalladamente en el apartado 1.2. Para la caracterización de las muestras, la campana principal cuenta con un difractómetro de electrones de cuatro rejillas modelo OMI-CRON SPECTALEED [12] (número 3 en la figura 1.2). Este dispositivo permite

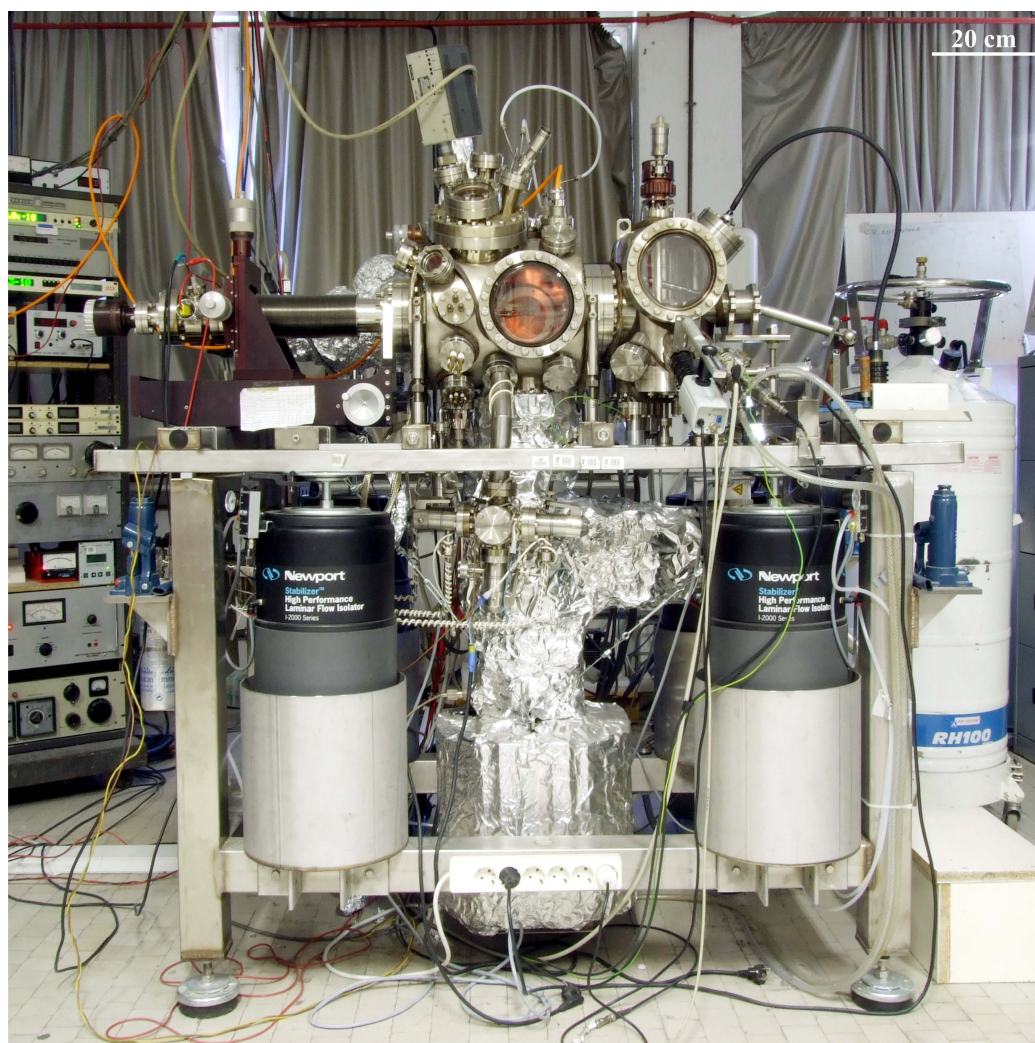


Figura 1.1: Foto de la vista frontal del sistema experimental.



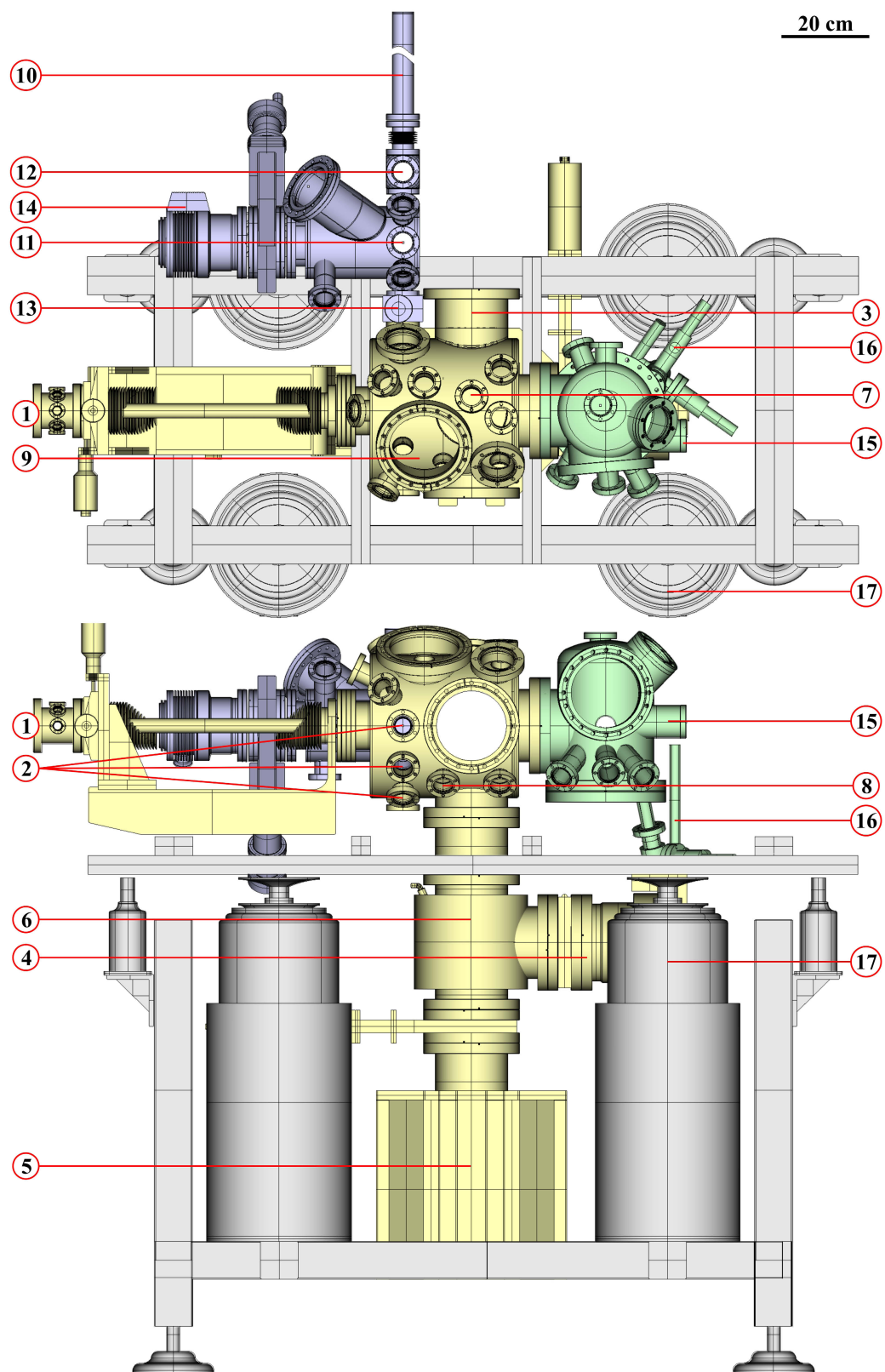


Figura 1.2: Diagramas de la vista superior y frontal del sistema experimental.

hacer difracción de electrones de baja energía (Low Energy Electron Diffraction, LEED) y espectroscopía de electrones Auger (Auger Electron Spectroscopy, AES) sobre las muestras. Tanto el difractómetro como las técnicas LEED y AES se describen en el apartado 1.3. El grupo de bombeo de la campana principal está formado por una bomba turbo-molecular modelo PFEIFFER TMU-521 [13] (número 4) bombeada en serie por una bomba rotatoria modelo PFEIFFER XtraDry 150-2 [13], una bomba iónica modelo THERMIONICS NP-400 [14] (número 5) y una trampa de nitrógeno líquido (número 6) con una sublimadora de titanio en su interior. Las bombas permiten alcanzar una presión base de trabajo en la campana principal del orden de  $5 \times 10^{-11}$  Torr. La trampa de nitrógeno líquido y la sublimadora de titanio, que se utilizan como sistema de bombeo de reserva, aumentan la capacidad de bombeo y permiten alcanzar presiones incluso menores durante un cierto intervalo de tiempo. Para medir la presión se utiliza un sensor tipo Bayard-Alpert modelo AML NGC-2 [15] (número 7). La composición y presión del gas residual se puede alterar mediante 4 líneas de gas independientes conectadas a la campana principal a través de llaves de fuga. Tres de estas líneas entran en la campana por un colector común (número 8), mientras que la cuarta da a un capilar que desemboca en la cámara de ionización del cañón de iones (número 2). Para medir la composición del gas residual se utiliza un espectrómetro de masas cuadrupolar (Quadrupolar Mass Spectrometer, QMS) modelo BALZERS QMG 064 [13] (número 9).

El color azul en la figura 1.2 corresponde a la campana secundaria, que está destinada a la preparación de las puntas y a la introducción (y extracción) de portamuestras y portapuntas en el sistema sin romper el vacío en la campana principal. En la campana secundaria hay una barra de transferencia (número 10) con un mecanismo de enganche de portamuestras y portapuntas en su extremo. La barra de transferencia permite desplazar los portamuestras y portapuntas por el interior de la campana secundaria y transferirlos al manipulador de la campana principal. En la campana secundaria también hay un sistema de calentamiento para puntas y un evaporador (número 11). Este sistema de calentamiento se describe en el apartado 1.2. Para la introducción (y extracción) de portamuestras y portapuntas en el sistema, la campana secundaria cuenta con una cámara de introducción rápida (número 12), una válvula de separación en el paso a la campana principal (número 13) y un grupo de bombeo independiente (número 14). Cerrando la válvula de separación se puede presurizar la campana secundaria manteniendo el vacío en la campana principal. Una vez alcanzada la presión atmosférica en la campana secundaria, es posible transferir portamuestras o portapuntas entre el exterior y el mecanismo de enganche de la barra de transferencia a través de la cámara de introducción rápida. Tras volver a cerrar esta cámara, el grupo de bombeo permite alcanzar nuevamente las condiciones de UHV en la campana secundaria. El grupo de bombeo de esta campana está compuesto por una bomba turbo-molecular

modelo PFEIFFER TPU-240 [13] (número 14) bombeada en serie por una bomba rotatoria modelo PFEIFFER DUO 5 [13]. Estas bombas permiten alcanzar una presión base de trabajo en la campana secundaria del orden de  $3 \times 10^{-10}$  Torr. En esta campana, para medir la presión y analizar la composición del gas residual, se utilizan un sensor tipo Bayard-Alpert y un QMS similares a los de la campana principal. Por otra parte, el grupo de bombeo de la campana secundaria tiene un conducto que permite bombear las líneas de gas de la campana principal, lo que hace posible purgar estas líneas y cambiarles el gas manteniendo el vacío en la campana principal en todo momento.

El color verde en la figura 1.2 corresponde a la campana de medida, que contiene un STM de temperatura variable modelo OMICRON VT-STM 25 [12]. Este STM dispone de un criostato de flujo de helio líquido que permite enfriar la muestra y también dispone de varias entradas de evaporadores para poder depositar materiales in-situ. El STM es la técnica principal de medida de nuestro sistema experimental, y se describe detalladamente en el apartado 1.4. La campana de medida además cuenta con una pinza de transferencia (número 15) y un almacén de portamuestras y portapuntas con 12 plazas. La pinza de transferencia permite transferir los portamuestras y portapuntas entre el manipulador de la campana principal, el almacén y la plataforma de recepción del STM.

## 1.2. Sistemas de preparación de muestras y puntas

La mayoría de los procedimientos de preparación de muestras en UHV consisten en ciclos de bombardeo con iones y calentamiento. De la misma manera, para preparar las puntas del STM también es interesante tener la posibilidad de bombardearlas y calentarlas dentro de la campana. Nuestro sistema permite calentar y bombardear tanto las muestras como las puntas, y además dispone de varios evaporadores para depositar diferentes materiales sobre ellas.

Los sistemas de calentamiento de muestras están incorporados dentro de los portamuestras, de modo que cada muestra tiene el suyo. Los portamuestras siguen el diseño original de Omicron, compatible con la plataforma de recepción del STM y con el mecanismo de acoplamiento térmico al criostato, aunque con modificaciones en algunos casos. Por otra parte, el dispositivo de recepción del extremo del manipulador, que se diseñó específicamente para trabajar con estos portamuestras, permite fijarlos al manipulador y pasar corriente a través de sus sistemas de calentamiento. En la figura 1.3 se pueden ver unas fotos y esquemas de los portamuestras de las muestras Cu(111) y Ru(0001). El panel A es una foto del portamuestras Cu(111) fuera de la campana. Los paneles B y C son esquemas de la vista lateral de los portamuestras Cu(111) y Ru(0001) respectivamente. Los paneles D y E son fotos de la vista lateral y frontal del portamuestras Ru(0001)

montado en el dispositivo de recepción del extremo del manipulador. En todas estas fotos y esquemas los principales componentes se indican mediante números. El número 1 corresponde a la placa base, que es de molibdeno. Esta placa sirve para fijar el portamuestras al dispositivo de recepción del extremo del manipulador (como se puede ver en la foto del panel D), y también es el punto de unión al mecanismo de acoplamiento térmico con el criostato cuando el portamuestras se encuentra en la plataforma de recepción del STM. La placa base tiene una pequeña pestaña (número 2) que permite fijarla también al mecanismo de enganche de la barra de transferencia de la campana secundaria y a la pinza de transferencia de la campana de medida. El número 3 corresponde a uno de los cuatro espárragos de molibdeno que salen de la placa base, y que sirven como soporte para los distintos elementos del portamuestras. Los números 4 y 5 son unos contactos eléctricos, de molibdeno también. Estos contactos tocan con los contactos del dispositivo de recepción del extremo del manipulador, como se puede ver en la foto del panel D, y permiten el paso de corriente a través del sistema de calentamiento del portamuestras. El número 7 corresponde a la muestra, que en un caso es Cu(111) (paneles A y B) y en el otro es Ru(0001) (paneles C, D y E). El número 8 es una placa de cerámica de dimensiones similares a las de la placa base (número 1) con un agujero cuadrado en su centro que permite el acceso a la superficie pulida de la muestra. En el caso de la muestra Cu(111), debido al tallado tipo sombrero, la superficie pulida sobresale por este agujero. La placa de cerámica sirve para fijar el portamuestras a la plataforma de recepción del STM. Entre la placa base de molibdeno y la placa de cerámica, rodeando todo el portamuestras, se monta una caja de molibdeno que actúa como escudo térmico durante las medidas a baja temperatura. Esta caja no se muestra en los esquemas de los paneles B y C para mayor claridad, pero se puede ver en las fotos de los paneles A y D (número 10).

El sistema de calentamiento estándar de Omicron consiste en una pastilla de nitruro de boro pirolítico (Pyrolytic Boron Nitride, PBN) con una pista de polvo de grafito sinterizado en su interior. Esta pastilla se indica con el número 6 en el panel B de la figura 1.3. La pista de grafito tiene una resistencia eléctrica de entre 5 y 10  $\Omega$ , y permite disipar hasta un máximo de 25 W por el paso de corriente. La potencia disipada en la PBN se transmite a la muestra a través de los espárragos de molibdeno. Este sistema de calentamiento, montado en el portamuestras Cu(111), permite alcanzar una temperatura máxima en la muestra de 1000 K aproximadamente. Ahora bien, esta temperatura no es suficiente para preparar correctamente la superficie Ru(0001), de modo que fue necesario modificar el sistema de calentamiento para poder trabajar con esta otra muestra. El sistema de calentamiento modificado consiste básicamente en dos hilos de molibdeno de 0.25 mm de diámetro conectados por cada lado a cada uno de los contactos eléctricos del portamuestras (en lugar de la pastilla PBN). La parte central de estos hilos está soldada por puntos a una cazoleta de tántalo que sujeta firmemente la mues-

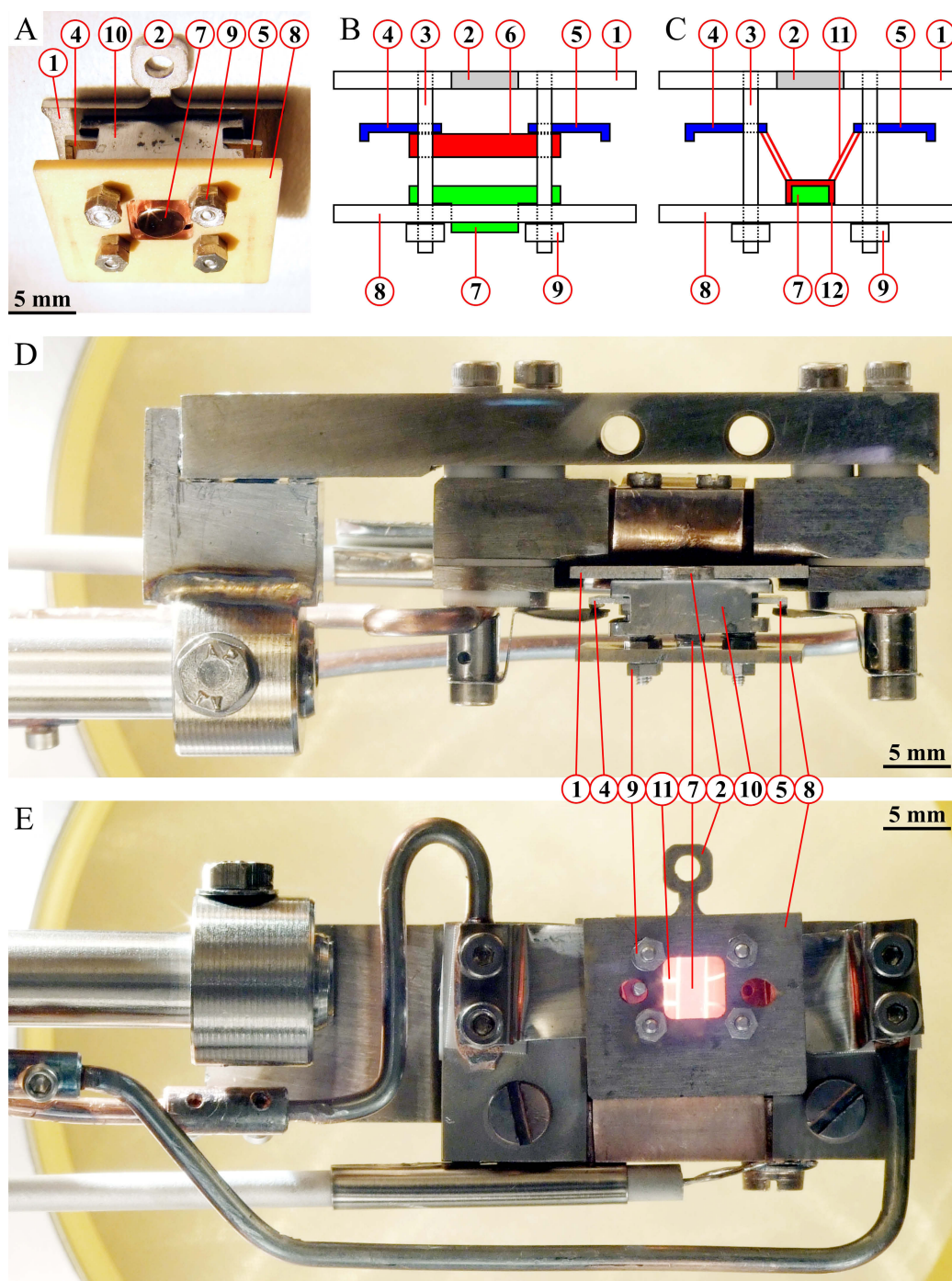


Figura 1.3: Fotos y esquemas de los portamuestras Cu(111) y Ru(0001). A: Foto del portamuestras Cu(111). B y C: Esquemas de los portamuestras Cu(111) y Ru(0001). D y E: Fotos del portamuestras Ru(0001) montado en el dispositivo de recepción del extremo del manipulador. Los principales componentes se indican mediante números. 1: Placa base. 2: Pestaña. 3: Espárrago. 4 y 5: Contactos eléctricos. 6: Pastilla PBN. 7: Muestra. 8: Placa de cerámica. 9: Tuerca. 10: Escudo térmico. 11: Hilos de molibdeno. 12: Cazoleta de tantalio.



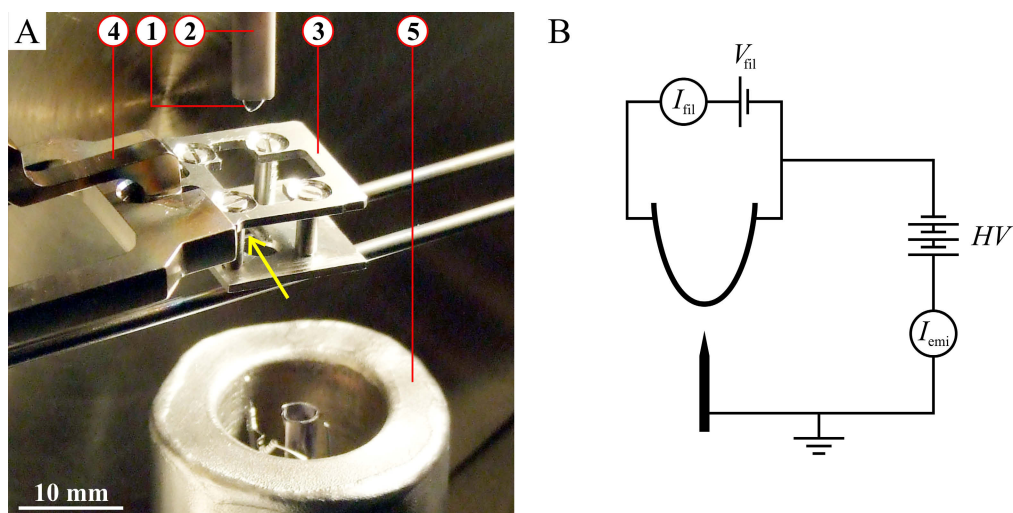


Figura 1.4: A: foto del sistema de calentamiento de puntas. Los principales componentes se indican mediante números. 1: Hilo de tungsteno toriado. 2: Tubo de cerámica. 3: Portapuntas. 4: Mecanismo de enganche de la barra de transferencia. 5: Evaporador de hierro. B: Diagrama del circuito eléctrico del sistema de calentamiento de puntas.  $V_{fil}$ : Voltaje de filamento.  $I_{fil}$ : Corriente de filamento.  $HV$ : Alto voltaje.  $I_{emi}$ : Corriente de emisión.

tra. En los paneles C y E de la figura 1.3 los hilos y la cazoleta se indican con los números 11 y 12 respectivamente. Los hilos de molibdeno son el elemento más resistivo de todo el nuevo circuito y el calor que disipan por el paso de corriente se transmite directamente a la muestra a través de la cazoleta de tantalio. Con este sistema, pasando corrientes del orden de 20 A es posible alcanzar una temperatura de 1900 K en la muestra, suficiente para preparar la superficie Ru(0001). La foto del panel E está tomada pasando una corriente de 13 A.

El sistema de calentamiento de puntas se encuentra en la campana secundaria (número 11 en la figura 1.2). En el panel A de la figura 1.4 se muestra una foto de este sistema en la que los principales componentes se indican mediante números. El número 1 es un hilo de tungsteno toriado de 0.15 mm de diámetro. Los dos extremos de este hilo están conectados eléctricamente con el exterior de la campana a través de unos cables que van por el interior de un tubo de cerámica (número 2) montado en un manipulador de traslación. Situando un portapuntas (número 3) en la posición que se muestra en la foto mediante la barra de transferencia, este manipulador permite aproximar el hilo de tungsteno a la punta hasta alcanzar una distancia inferior a 1 mm. En la foto la punta está oculta tras uno de los espárragos del portapuntas, situada aproximadamente donde apunta la flecha amarilla. Una vez completada la aproximación, el sistema de calentamiento funciona por bombardeo electrónico como se muestra esquemáticamente en el panel B: En primer

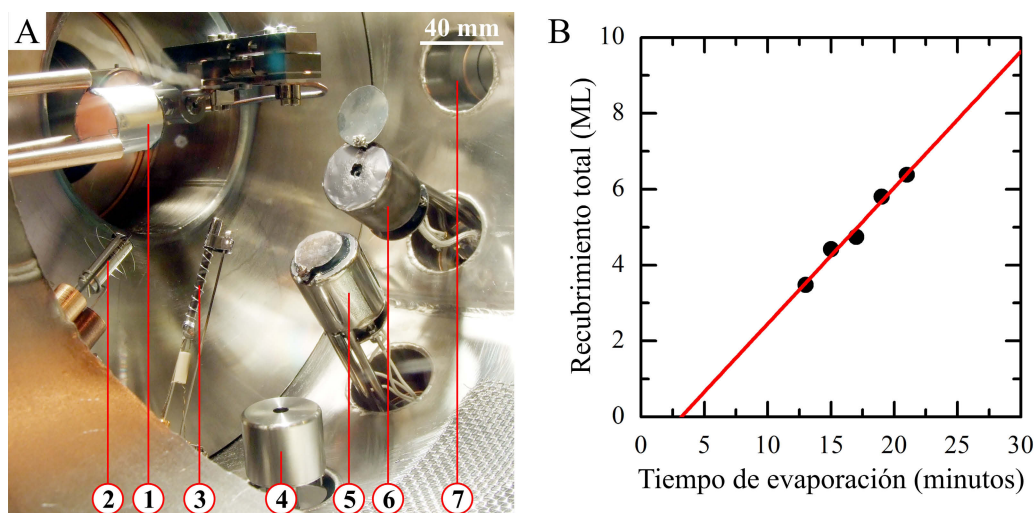


Figura 1.5: A: Foto de la corona de evaporadores de la campana principal. Los diferentes elementos se indican mediante números. 1: Evaporador de cobre. 2: Evaporador de plata. 3: Evaporador de plomo. 4: Cañón de iones. 5: Evaporador de cromo. 6: Evaporador de manganeso. 7: Acceso a la campana secundaria. B: Curva de calibración del evaporador de plomo.

lugar se establece la corriente de filamento  $I_{fil}$  en el circuito del hilo de tungsteno mediante el voltaje  $V_{fil}$  para que el hilo se caliente. A continuación se aplica el alto voltaje  $HV$  negativo a todo este circuito provocando la emisión de electrones del hilo a la punta (corriente de emisión  $I_{emi}$ ). Debido al efecto campo, la mayor parte de la corriente de emisión se concentra en el extremo de la punta provocando el calentamiento local de ésta. Utilizando una corriente de filamento de 4 A y un alto voltaje de 1 kV este sistema permite alcanzar corrientes de emisión del orden de 100 mA, lo que supone una potencia de calentamiento sobre la punta de 100 W.

El cañón de iones y la mayor parte de los evaporadores se encuentran en la campana principal (número 2 en la figura 1.2) dispuestos en corona, como se puede ver en la foto del panel A de la figura 1.5. En esta foto los diferentes elementos se indican mediante números. El número 4 corresponde al cañón de iones, modelo SPECS IQE 11-A. Este cañón dispone de una entrada de gas que desemboca directamente en la cámara de ionización, lo que permite trabajar con una presión parcial del gas de bombardeo en la campana relativamente baja. En nuestro caso, utilizando una presión parcial de argón inferior a  $1 \times 10^{-6}$  Torr es posible alcanzar una corriente de iones sobre la muestra de  $10 \mu A$ . Por otra parte, este cañón permite acelerar los iones a una energía de hasta 5 keV. Volviendo a la foto del panel A, los números 1, 2, 3, 5 y 6 son evaporadores de cobre, plata, plomo, cromo y manganeso respectivamente. Todos estos evaporadores son artesanales y cada uno de ellos tiene su propio diseño, como se puede ver en la foto.

Para llevar a cabo los experimentos que se muestran en el capítulo 3 de esta memoria se utilizó el evaporador de plomo (número 3 en la foto del panel A de la figura 1.5) montado en la campana de medida (no en la campana principal como se encuentra en la foto). De este modo fue posible realizar las evaporaciones con el portamuestras montado en la plataforma de recepción del STM y conectado al criostato, teniendo control sobre la temperatura de la muestra en todo momento. El evaporador de plomo consiste en un crucible de cerámica relleno de plomo y rodeado por un hilo de tungsteno en espiral. Su funcionamiento es muy sencillo: Al pasar corriente por el hilo de tungsteno éste se calienta y disipa calor al crucible provocando la sublimación o evaporación (según la temperatura) del plomo, que sale por el agujero del crucible hacia la muestra. En el panel B de la figura 1.5 se puede ver la curva de calibración de este evaporador utilizando una corriente de calentamiento de 5.8 A. Los puntos negros son medidas de la cantidad total de plomo realizadas con el STM tras diferentes evaporaciones y la curva roja es una ajuste lineal a estas medidas.

Además de los evaporadores que se muestran en la foto del panel A de la figura 1.5 actualmente hay otros dos evaporadores en la campana principal (que no aparecen en la foto), de cobalto y de hierro. También hay otro evaporador en la campana de medida apuntando hacia la posición de la muestra en el STM (de plomo), y otro más en la campana secundaria (de hierro). El evaporador de la campana secundaria se puede ver en la foto del panel A de la figura 1.4, indicado mediante el número 5. Debido a la diferente geometría de los portamuestras y los portapuntas, los evaporadores de la campana principal y la campana de medida se pueden utilizar únicamente sobre las muestras. Para depositar material sobre las puntas hay que recurrir al evaporador situado en la campana secundaria.

### 1.3. Técnicas de caracterización de muestras

Como se mencionó en el apartado 1.1, para la caracterización de las muestras nuestro sistema experimental cuenta con un difractómetro de electrones de cuatro rejillas modelo OMICRON SPECTALEED [12] (número 3 en la figura 1.2). En el panel A de la figura 1.6 se muestra una foto de este dispositivo en la que los principales componentes se indican mediante números. El número 1 es un cañón de electrones que apunta en dirección normal al plano del papel hacia fuera. Este cañón es capaz de lanzar una corriente de electrones de hasta  $30\mu\text{A}$  con una energía de entre 15 y 3500 eV, y dispone de un conjunto de lentes electrostáticas que permiten focalizar el haz a una distancia de unos 2 cm del orificio de salida. El número 2 es una pantalla semiesférica de fósforo sobre la que se asientan cuatro rejillas de molibdeno recubiertas de oro (de ahí el color dorado en la foto). El cañón de electrones asoma por el centro de esta pantalla. En el panel B de la figura



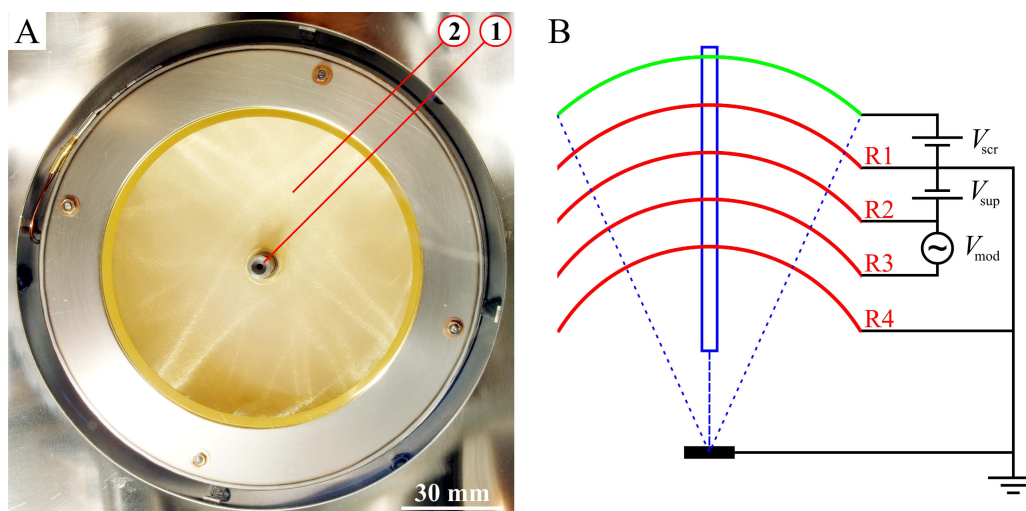


Figura 1.6: A: Foto del difractómetro de electrones. El cañón de electrones se indica con el número 1, y la pantalla con el número 2. B: Esquema de la vista superior de este dispositivo.  $V_{sup}$ : Voltaje de frenado.  $V_{scr}$ : Voltaje de aceleración contra la pantalla.  $V_{mod}$ : Voltaje de modulación.

se puede ver un esquema de la vista superior de este dispositivo. En este esquema el semicírculo verde representa la pantalla de fósforo, los cuatro semicírculos rojos representan cada una de las cuatro rejillas, la línea azul representa el cañón de electrones y el rectángulo negro representa la posición de la muestra en el foco del cañón. El dispositivo funciona lanzando un haz de electrones contra la muestra (colocada como se indica en el esquema) y colectando los electrones que salen de ella en la pantalla. Dependiendo de la energía del haz de electrones incidente y del modo de colección en la pantalla se puede hacer difracción de electrones de baja energía (Low Energy Electron Diffraction, LEED) o bien espectroscopía de electrones Auger (Auger Electron Spectroscopy, AES).

Para hacer LEED se utiliza una energía de haz de entre 50 y 500 eV. En este rango de energía la longitud de onda de los electrones es comparable con la distancia interatómica en los sólidos y, por otra parte, su recorrido libre medio en la muestra es de unas pocas capas atómicas [16]. Aplicando el principio de Huygens, los átomos de las primeras capas de la muestra deben actuar como reemisores de electrones al ser alcanzados por el haz incidente. La interferencia entre los electrones reemitidos por estos átomos es constructiva únicamente a lo largo de las direcciones en las que la diferencia de camino recorrido corresponde a un número entero de longitudes de onda. Por lo tanto, los electrones reemitidos salen de la muestra únicamente en estas direcciones bien definidas formando un patrón de difracción, conocido como el patrón LEED. Volviendo al esquema del panel B de la figura 1.6, el patrón LEED se proyecta en la pantalla de fósforo utilizando el

sistema de rejillas. En primer lugar, en la rejilla R2 se aplica un voltaje negativo  $V_{\text{sup}}$  ligeramente inferior al voltaje de aceleración del haz incidente para filtrar los electrones que han sufrido procesos inelásticos. Este filtrado es necesario porque los electrones inelásticos, que constituyen aproximadamente el 99 % de los electrones reflejados en la muestra [16], pierden la coherencia y no contribuyen al patrón de difracción. A continuación se aplica un voltaje positivo  $V_{\text{scr}}$  en la pantalla de fósforo para que los electrones que han pasado el filtro anterior se aceleren e impacten contra ella generando una fosforescencia visible. Esta fosforescencia permite ver el patrón LEED directamente en la pantalla. En el caso general de la difracción en una red tridimensional la condición de interferencia constructiva es la condición de von Laue, que dice que el cambio en el vector de onda del haz incidente debe ser un vector de la red recíproca [17]:

$$\vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G} \quad (1.1)$$

Donde  $\vec{k}_i$  y  $\vec{k}_f$  son los vectores de onda inicial y final, y  $\vec{G}$  es un vector de la red recíproca. En el caso particular del experimento de LEED hay que tener en cuenta además que el vector de onda incidente es normal al plano de la superficie y que, debido al bajo recorrido libre medio de los electrones incidentes en la muestra, la mayor contribución al patrón de difracción proviene de la capa atómica superficial. Debido a estos dos factores, el patrón LEED es básicamente una imagen de la red recíproca de la superficie de la muestra [16].

Para hacer AES se fija la energía del haz incidente en 3000 eV y se mide la corriente total de electrones que llega a la pantalla de fósforo. Como se puede ver en el esquema del panel B de la figura 1.6, en esta corriente se integran los electrones con energías comprendidas entre la energía del haz incidente y el voltaje  $V_{\text{sup}}$  aplicado a la rejilla R2 (los electrones con menor energía no pasan de esta rejilla). Aplicando una pequeña modulación en voltaje entre las rejillas R2 y R3 ( $V_{\text{mod}}$ , del orden de 5 V) y utilizando un amplificador tipo lock-in se obtiene la derivada de esta corriente, que es la corriente asociada a los electrones con energía correspondiente al voltaje  $V_{\text{sup}}$ . De este modo, variando el voltaje  $V_{\text{sup}}$  se obtiene el espectro en energía de los electrones que llegan a la pantalla de fósforo. Este espectro se compone básicamente de un pico a la energía del haz incidente seguido por una cola que se extiende hacia menor energía. El pico proviene de los electrones reflejados elásticamente en la muestra y la cola proviene de los electrones que han sufrido algún proceso inelástico. Dentro de la cola se puede diferenciar entre los electrones que han sufrido un único proceso inelástico (conocidos como electrones primarios) y los que han sufrido más de uno (conocidos como electrones secundarios). Los electrones secundarios dan lugar al fondo casi continuo de la cola, mientras que los primarios dan lugar a pequeños picos sobre dicho fondo. Estos picos contienen diferente tipo de información acerca de la mues-

tra dependiendo del proceso inelástico concreto de origen. Uno de estos posibles procesos inelásticos es el proceso Auger. En este proceso el electrón incidente arranca un electrón de un nivel profundo de un átomo de la muestra. Entonces un segundo electrón de un nivel menos profundo se desexcita para ocupar el nivel vacante y la energía liberada en esta desexcitación se invierte en arrancar un tercer electrón. Este electrón sale de la muestra con una energía que depende únicamente de la distribución en energía de los niveles electrónicos del átomo de origen, que está determinada por su especie química. Las energías de los procesos Auger de todos los elementos de la tabla periódica están tabuladas y se encuentran en el rango de 10 a 2000 eV, rango en el que el recorrido libre medio de los electrones en la muestra es de unas pocas capas atómicas [16]. Por lo tanto, identificando los picos originados por los procesos Auger en el espectro de energía es posible determinar la composición química de la superficie de la muestra. Esta técnica se conoce como AES.

Así pues, las principales técnicas de caracterización de muestras en nuestro sistema experimental son LEED y AES. Estas dos técnicas son sensibles a las capas atómicas superficiales y además son complementarias: Mediante LEED se obtiene información acerca de la estructura de la superficie y mediante AES se obtiene información acerca de su composición química.

## 1.4. El microscopio de efecto túnel

Como se mencionó en el apartado 1.1, la técnica principal de medida de nuestro sistema experimental es un STM de temperatura variable modelo Omicron VT-STM 25 [12]. En los paneles A y B de la figura 1.7 se muestran unas fotos de este STM en las que los principales componentes se indican mediante números. La foto del panel A es una vista general y la foto del panel B es una ampliación sobre la plataforma de recepción de portamuestras.

Un STM consiste básicamente en una punta metálica montada en un sistema de movimiento de alta precisión y un dispositivo de medición de corriente de alta sensibilidad. El sistema de movimiento se compone de dos unidades independientes: El escáner (o mecanismo de movimiento fino) y el mecanismo de movimiento grueso. En nuestro caso el escáner es un tubo cilíndrico de material piezoeléctrico de aproximadamente 6 mm de diámetro y 4 cm de longitud (número 8 en la foto del panel B de la figura 1.7). Su cara exterior está dividida en cuatro sectores longitudinales cubiertos por un electrodo cada uno, y su cara interior está cubierta por otro electrodo. Aplicando voltaje entre los pares opuestos de electrodos exteriores se combe el tubo produciendo el movimiento de la punta en el plano de la superficie (plano  $xy$ ), y aplicando voltaje entre el electrodo interior y los exteriores se estira o encoge el tubo, lo que produce el movimiento de la punta en dirección nor-

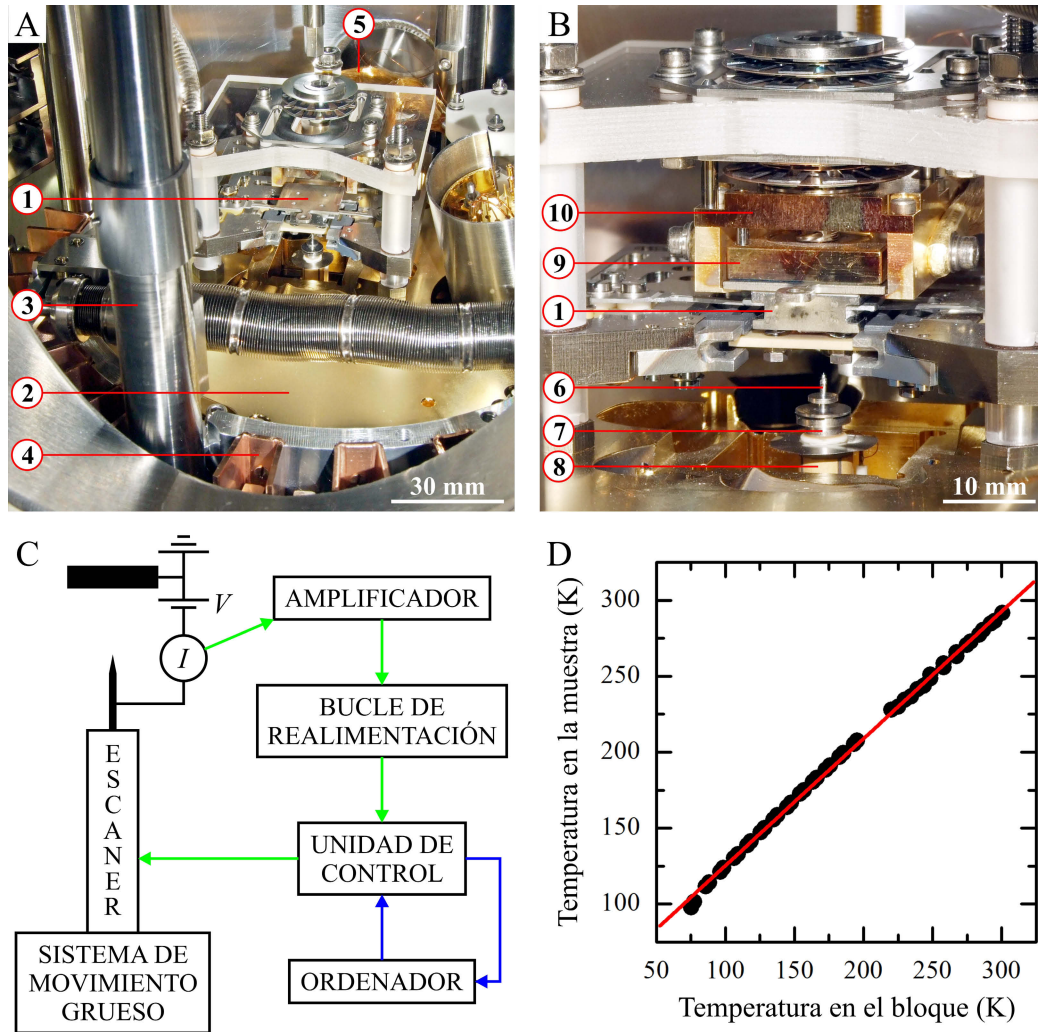


Figura 1.7: A y B: Fotos del STM. Los principales componentes se indican mediante números. 1: Portamuestras en la plataforma de recepción. 2: Plataforma principal. 3: Columna de sujeción. 4: Placa del sistema de frenado. 5: Contacto térmico. 6: Punta. 7: Extremo del sistema de movimiento. 8: Escáner. 9: Bloque de cobre. 10: Mecanismo de acoplamiento térmico. C: Diagrama del funcionamiento del STM. D: Curva de calibración de temperatura.

mal a la superficie (dirección  $z$ ). Este escáner produce un desplazamiento máximo de  $12 \times 12 \mu\text{m}^2$  en el plano  $xy$  y  $1.5 \mu\text{m}$  en dirección  $z$ , con una precisión superior a  $0.01 \text{ nm}$ . El escáner es el mecanismo de movimiento que se utiliza para llevar a cabo las medidas STM. Por otra parte, el mecanismo de movimiento grueso es un conjunto de motores piezoeléctricos que sirven para desplazar inercialmente el escáner varios centímetros tanto en el plano  $xy$  como a lo largo de la dirección  $z$ . Este mecanismo de movimiento se utiliza para realizar la aproximación punta-muestra inicial y para transferir las puntas a los portapuntas (y viceversa). El dispositivo de medición de corriente se compone de un convertidor  $I/V$  y varias etapas de amplificación, y permite medir la corriente que fluye entre la punta y la muestra con una precisión del orden de  $0.01 \text{ nA}$ , con un ancho de banda de  $30 \text{ kHz}$  aproximadamente. La punta es un hilo policristalino de tungsteno de unos  $0.3 \text{ mm}$  de diámetro afilado mediante ataque electroquímico en una disolución de  $\text{KOH}$ . Tras su fabricación, la punta se monta en un portapuntas y se introduce en el sistema de ultra alto vacío, donde se continúa con su preparación. Esta preparación consiste generalmente en bombardeo frontal con iones  $\text{Ar}^+$  y calentamiento, utilizando el sistema de calentamiento descrito en el apartado 1.2. Una vez preparada, la punta se transfiere con el portapuntas a la plataforma de recepción del STM y se monta en el extremo del sistema de movimiento de éste. En la foto del panel B de la figura 1.7 se puede ver una punta (número 6) montada en el extremo del sistema de movimiento del STM (número 7).

El funcionamiento del STM se muestra esquemáticamente en el diagrama del panel C de la figura 1.7. Aproximando la punta a la muestra a una distancia  $d$  del orden de  $1 \text{ nm}$  y aplicando un voltaje  $V$  del orden de  $1 \text{ V}$  entre ellas se produce la transferencia de electrones entre ambas por efecto túnel. Esta transferencia da lugar a una corriente  $I$  del orden de nanoamperios, conocida como la corriente túnel, que depende exponencialmente de la distancia punta-muestra (esto se explica detalladamente en el apartado 2.2 del siguiente capítulo). La corriente túnel se mide mediante el convertidor  $I/V$  y las sucesivas etapas de amplificación, y el valor medido se manda a un bucle de realimentación donde se compara con un valor de corriente prefijado. El bucle manda una señal proporcional a la diferencia entre ambos valores a la unidad de control del escáner, que mueve la punta en dirección  $z$  proporcionalmente a esta señal haciendo tender la corriente medida al valor prefijado. Una vez estabilizada la distancia punta-muestra se inicia el barrido lateral: La unidad de control del escáner, siguiendo las órdenes que le llegan del ordenador, mueve la punta en el plano  $xy$  a lo largo de líneas paralelas adyacentes hasta cubrir una región cuadrada de la muestra. El bucle de realimentación se encarga de mantener la corriente túnel constante en todo momento y los desplazamientos de la punta a lo largo del eje  $z$  se registran en el ordenador en función de la posición en el plano  $xy$ . Este modo de operación se conoce como el modo topográfico de corriente constante, y los mapas resultantes  $z(x, y)$  se llaman

imágenes de topografía. La interpretación de las imágenes de topografía, que no es trivial, se discute en el apartado 2.2 del siguiente capítulo.

Otro modo de operación del STM es el modo espectroscópico, conocido también como la espectroscopía túnel de barrido (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS). En el modo STS básico se detiene el barrido lateral de la punta en una determinada posición, se desconecta el bucle de realimentación y se mide la corriente túnel mientras se varía el voltaje de muestra entre dos valores determinados. A continuación se vuelve a activar el bucle de realimentación y se continúa con el barrido lateral en modo topográfico. De esta forma se obtiene una imagen de topografía con una curva  $I(V)$  en una posición  $(x, y)$  determinada y con una distancia punta-muestra  $z$  definida. Generalmente en los experimentos de STS, en lugar de tomar una única curva  $I(V)$  por cada imagen de topografía, se toman curvas en una serie de puntos predefinidos formando una malla sobre la zona de barrido. Así, por cada imagen de topografía se toman miles de curvas  $I(V)$  repartidas a lo largo de la misma. Esto permite estudiar simultáneamente distintas zonas de la muestra y promediar un gran número de curvas dentro de cada zona. Esta técnica se conoce como espectroscopía túnel por mapeo de corriente (Current Imaging Tunneling Spectroscopy, CITS). Derivando las curvas  $I(V)$  es posible obtener información acerca de la estructura electrónica local de la muestra. La interpretación de las curvas  $\frac{dI}{dV}(V)$ , conocidas también como espectros STS, se discute en el apartado 2.2 del siguiente capítulo.

Para poder variar la temperatura de la muestra, el STM dispone de un criostato de flujo de helio líquido (LHe) con un sensor de temperatura y un disipador de calor conectados a una unidad de control (número 16 en la figura 1.2). Reajustando manualmente el flujo de LHe, la unidad de control permite mantener una temperatura constante de entre 4 y 300 K en el criostato. En la práctica, debido al ruido mecánico inducido por el flujo de LHe, la temperatura más baja alcanzable en el criostato con el STM en funcionamiento es de 40 K aproximadamente. El contacto térmico entre el criostato y el portamuestras se realiza a través de un conjunto de hilos de cobre que terminan en un bloque macizo, también de cobre. El conjunto de hilos se indica con el número 5 en la foto del panel A de la figura 1.7. El bloque de cobre está montado en un mecanismo de acoplamiento que permite fijarlo a la placa base del portamuestras montado en la plataforma de recepción del STM. Esto se puede ver en la foto del panel B de la figura 1.7, donde el número 10 corresponde al mecanismo de acoplamiento, el número 9 corresponde al bloque de cobre, y el número 1 corresponde al portamuestras. Dentro del portamuestras, el contacto térmico entre la placa base y la muestra se produce a través de los espárragos de molibdeno (ver apartado 1.2). Con todo este dispositivo, poniendo el criostato a 40 K se consigue una temperatura en la muestra de 80 K aproximadamente, de modo que el rango de temperatura de muestra efectivo es de 80 K en adelante. La medición de temperatura se hace mediante un diodo de silicio si-

tuado en el bloque de cobre y, para poder evaluar la temperatura de la muestra a partir de la temperatura de este sensor, realizamos un estudio con una muestra testigo conectada a un termopar. En el panel D de la figura 1.7 se muestra la curva de temperatura de la muestra testigo en función de la temperatura del bloque de cobre. Las medidas de temperatura que se dan en esta memoria son lecturas del diodo de silicio del bloque de cobre corregidas con esta curva.

Para aislar el STM de las vibraciones mecánicas del exterior durante las medidas, la plataforma principal (que sujeta todos los componentes del STM, el portamuestras y el bloque de cobre con el mecanismo de acoplamiento) se suspende de cuatro muelles. En la foto del panel A de la figura 1.7 esta plataforma se indica con el número 2, y los muelles van por dentro de las columnas indicadas con el número 3. Rodeando la plataforma principal se puede ver un conjunto de placas de cobre dobladas en forma de U (número 4) en cuyo interior quedan unos imanes sujetos a la pared de la campana. Este dispositivo sirve para frenar el balanceo de la plataforma por medio de corrientes de Foucault. Finalmente, como mecanismo de amortiguación adicional, todo el sistema experimental se apoya en cuatro patas neumáticas modelo NEWPORT I-2000 que funcionan por flujo de aire en régimen laminar. Estas patas se indican con el número 17 en los diagramas de la figura 1.2.

## Capítulo 2

# Interpretación de imágenes STM con resolución atómica tomadas sobre superficies de óxidos metálicos

### 2.1. Introducción

Las superficies de óxidos metálicos son muy interesantes tanto desde un punto de vista fundamental como desde un punto de vista tecnológico ya que, en las condiciones ambientales terrestres, la inmensa mayoría de los metales presentan una capa de óxido en su superficie. Esta capa gobierna la reactividad superficial y, por lo tanto, afecta directamente a procesos como la oxidación de volumen, la corrosión, la lubricación o la adhesión [18]. Por otra parte, las superficies de óxidos metálicos también juegan un papel fundamental en los procesos de catálisis, bien sea porque actúan directamente como catalizador o bien porque sirven de soporte para catalizadores metálicos [18]. En particular la superficie  $\text{RuO}_2(110)$  es conocida por su gran eficiencia en la oxidación catalítica del CO.

El STM ofrece la posibilidad de estudiar las superficies de óxidos metálicos a nivel atómico y en el espacio real pero, para poder entender los procesos que tienen lugar en la superficie, es necesario identificar las posiciones de los átomos de oxígeno y los átomos metálicos en las imágenes. La identificación de las posiciones atómicas no es trivial ya que en las imágenes STM se mezclan los elementos topográficos con la estructura electrónica de la superficie.

En el caso de imágenes tomadas en superficies metálicas con átomos de oxígeno aislados adsorbidos sobre ellas, generalmente los átomos de oxígeno se detectan como depresiones [19–22] (a pesar de que sobresalen geométricamente de la superficie). Sin embargo, este resultado no se puede extrapolar al caso de estructuras compactas de átomos de oxígeno adsorbidos sobre superficies metálicas, ni al caso



de las superficies de óxidos metálicos. Una prueba de ello se puede ver en el caso de las superficies  $\text{RuO}_2(110)$  y  $\text{TiO}_2(110)$ . Estas dos superficies presentan una estructura similar, con filas de átomos de oxígeno en posición puente separadas por filas de átomos metálicos (rutenio o titanio) sin cubrir por oxígeno. Los átomos de oxígeno en posición puente sobresalen del orden de 0.1 nm del resto de la superficie. Las imágenes STM tomadas sobre estos sistemas presentan franjas brillantes y oscuras alternadas con la periodicidad correspondiente a las filas atómicas de la superficie, y la cuestión de si las franjas brillantes correspondían a las filas de átomos de oxígeno en posición puente o a las filas de átomos metálicos sin cubrir por oxígeno dio lugar a una gran controversia. Al final, recurriendo a cálculos de primeros principios se determinó que, en el caso de la superficie  $\text{RuO}_2(110)$ , las franjas brillantes corresponden a las filas de átomos de oxígeno [23, 24] mientras que, en el caso de la superficie  $\text{TiO}_2(110)$ , es al contrario [25–28].

Como se puede ver en el ejemplo anterior, la interpretación de las imágenes STM con resolución atómica tomadas sobre superficies de óxidos metálicos es un reto. Por un lado estas superficies presentan una geometría relativamente complicada y, por otro lado, el carácter electronegativo de los átomos de oxígeno da lugar a importantes transferencias de carga entre éstos y sus átomos metálicos vecinos, lo que complica la interpretación de las imágenes. A todo esto hay que añadir que la punta del STM, cuya geometría y composición química en principio es una incógnita en todos los experimentos, puede estar contaminada con oxígeno de la superficie. Para intentar aportar algo a la interpretación de este tipo de imágenes hemos estudiado varias superestructuras de oxígeno adsorbido sobre la superficie  $\text{Ru}(0001)$ . La idea es que, incrementando progresivamente la cantidad total de oxígeno adsorbido, se pasa de una situación en la que los átomos de oxígeno se comportan como átomos aislados sobre la superficie (superestructura  $2 \times 2$ ) a otra situación más próxima a la de las superficies de los óxidos metálicos (superestructuras  $2 \times 1$  y  $1 \times 1$ ). Por otra parte, estas superestructuras presentan la ventaja de que su geometría es bien conocida gracias a medidas de LEED, y además son interesantes porque son las precursoras de la superficie  $\text{RuO}_2(110)$  de gran relevancia en procesos de catálisis. Sobre estas superestructuras hemos tomado un gran número de imágenes experimentales y, en colaboración con el grupo de teoría de Andrés Arnau, hemos realizado simulaciones basadas en cálculos de primeros principios teniendo en cuenta la estructura y composición química de la punta. En el apartado 2.2 se hace una introducción a la teoría STM necesaria para entender las imágenes experimentales y simulaciones que se muestran en este capítulo. En el apartado 2.3 se comentan las peculiaridades de los sistemas O/ $\text{Ru}(0001)$ , como la preparación de las muestras y la punta para la realización de los experimentos, la geometría del sustrato y de las diferentes superestructuras o los detalles técnicos de las simulaciones. En el apartado 2.4 se presentan los resultados obtenidos. En primer lugar se identifican las posiciones atómicas sobre las tres superestructuras

(apartado 2.4.1) y, a continuación, se estudia la influencia de los parámetros de túnel (apartado 2.4.2) y la terminación química de la punta (apartado 2.4.3) en las imágenes tomadas sobre la superestructura  $2 \times 2$ . En el apartado 2.5 se presentan las conclusiones de este capítulo.

## 2.2. Teoría de la microscopía de efecto túnel

### 2.2.1. Formalismo de Bardeen y aproximación de ondas

La mayor parte de los tratamientos teóricos que se aplican al STM en la actualidad parten del formalismo de Bardeen, también conocido como el formalismo del Hamiltoniano de transferencia. Este formalismo, desarrollado por Bardeen en 1961 para el estudio de uniones túnel superconductoras, permite calcular la corriente que fluye entre los dos electrodos de la unión túnel a partir de las funciones de onda y energías de los estados de ambos electrodos sin perturbar [29]. En el panel A de la figura 2.1 se muestra el esquema de la unión túnel que se produce en un STM. En este esquema uno de los electrodos se representa como una punta para ilustrar el caso concreto del STM pero el formalismo de Bardeen es válido para las uniones túnel en general. De hecho este formalismo se desarrolló 20 años antes de la invención del STM.

En el panel B de la figura 2.1 se muestra el diagrama de energía de la unión túnel. En este diagrama el eje vertical representa energía.  $\psi_\mu$  y  $E_\mu$  son las funciones de onda y energías de los estados del electrodo “punta” en ausencia del electrodo “muestra”.  $\psi_\nu$  y  $E_\nu$  son las funciones de onda y energías de los estados del electrodo “muestra” en ausencia del electrodo “punta”.  $\varphi_p$ ,  $\varphi_m$ ,  $E_F^p$ ,  $E_F^m$ ,  $\rho_p$  y  $\rho_m$  son las funciones de trabajo, energías de Fermi y densidades de estados (Density Of States, DOS) de los electrodos “punta” y “muestra” respectivamente, y  $V$  es el voltaje aplicado al electrodo “muestra”. Cuando la distancia entre los electrodos es lo suficientemente pequeña como para que el solape entre sus funciones de onda sea significativo, la probabilidad de transferencia de electrones entre ellos por efecto túnel empieza a ser apreciable. En ausencia de voltaje aplicado los niveles de Fermi de los dos electrodos están equilibrados y, a temperatura cero, el principio de exclusión de Pauli impide la transferencia de electrones. A temperaturas finitas no todos los electrones se encuentran por debajo de los niveles de Fermi y esto hace que algunas transferencias sean posibles pero, en ausencia de voltaje aplicado, las transferencias en ambos sentidos se compensan mutuamente y el resultado es el mismo que a temperatura cero: No hay una transferencia neta de electrones en ningún sentido. Sin embargo, al aplicar un voltaje  $V$  entre los electrodos, los niveles de Fermi se desequilibran y se abre una ventana en energía de anchura  $eV$  en la que sí que es posible una transferencia neta de electrones.

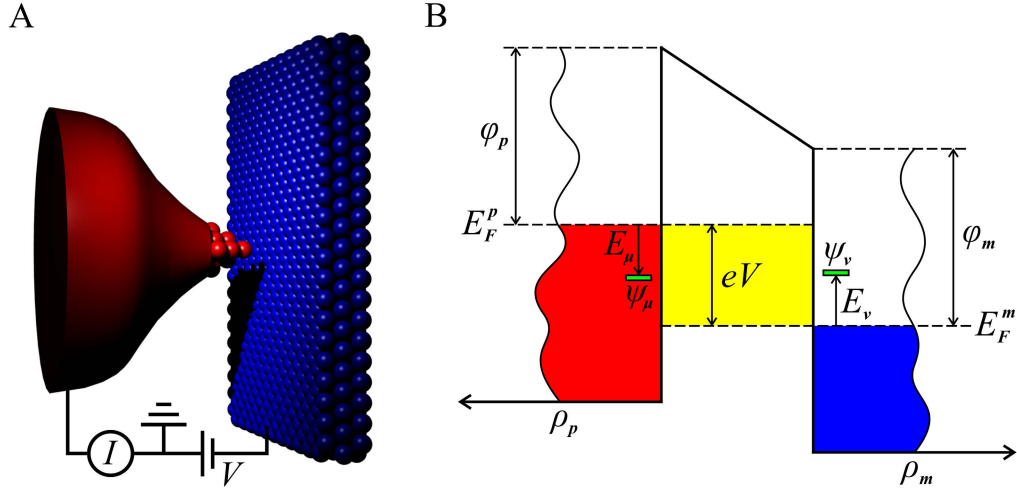


Figura 2.1: A: Esquema de la unión túnel que se produce en un STM. B: Diagrama de energía correspondiente al esquema anterior.

Esta transferencia da lugar a la corriente túnel  $I$ , que en el formalismo de Bardeen viene dada por:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu + eV) \left[ f(E_\mu, T) (1 - f(E_\nu, T)) - f(E_\nu, T) (1 - f(E_\mu, T)) \right] \quad (2.1)$$

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{s} (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu \vec{\nabla} \psi_\mu^*) \quad (2.2)$$

Donde  $f$  es la distribución de Fermi-Dirac y  $T$  es la temperatura.  $M_{\mu\nu}$  son los elementos de matriz de túnel y su integral debe ser evaluada sobre cualquier superficie que caiga enteramente en la región entre los dos electrodos. En el límite de baja temperatura la distribución de Fermi-Dirac se puede aproximar por una función escalón, de manera que la ecuación 2.1 queda así:

$$I|_{T \rightarrow 0} \approx \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu + eV) [\theta(E_\nu) - \theta(E_\mu)] \quad (2.3)$$

Donde  $\theta$  es la función escalón de Heavyside. En esta ecuación el término  $[\theta(E_\nu) - \theta(E_\mu)]$  restringe la sumatoria a los estados que caen en la ventana energética  $eV$  (región coloreada en amarillo en el panel B de la figura 2.1). En el límite de bajo voltaje la ecuación 2.3 se reduce a:

$$I \Big|_{\substack{T \rightarrow 0 \\ V \rightarrow 0}} \approx \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu) \delta(E_\nu) \quad (2.4)$$

En este caso el término  $\delta(E_\mu)\delta(E_\nu)$  restringe la sumatoria a los estados que están al nivel de Fermi en ambos electrodos.

En 1983 Tersoff y Hamann aplicaron el formalismo de Bardeen al caso concreto del STM substituyendo uno de los electrodos por una punta [30, 31], como se muestra esquemáticamente en el panel A de la figura 2.1. Modelaron la punta como un orbital  $s$  centrado en la posición de la misma y calcularon los elementos de matriz de túnel usando la ecuación 2.2. Éstos resultaron ser proporcionales a la amplitud de las funciones de onda de la muestra en la posición de la punta:

$$M_{\mu\nu} \propto \psi_\nu(\vec{r}_p) \quad (2.5)$$

Donde  $\vec{r}_p$  es la posición de la punta. Substituyendo los elementos de matriz de túnel 2.5 en la ecuación 2.4 se obtiene:

$$I \Big|_{\substack{T \rightarrow 0 \\ V \rightarrow 0}} \propto \sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_p)|^2 \delta(E_\nu) \equiv \rho_m(\vec{r}_p, 0) \quad (2.6)$$

Según esta ecuación, la corriente túnel es proporcional a la densidad local de estados (Local Density Of States, LDOS) de la muestra al nivel de Fermi evaluada en la posición de la punta. Este resultado, conocido como la aproximación de onda  $s$ , se puede generalizar al caso de voltajes finitos  $V \neq 0$  considerando la punta como una sonda puntual ideal [32]:

$$I \Big|_{T \rightarrow 0} \propto \int_0^{eV} dE \rho_p(E - eV) \rho_m(\vec{r}_p, E) \quad (2.7)$$

Para resaltar el hecho de que no todos los estados de la muestra presentan la misma probabilidad de transmisión a través de la barrera de potencial, se suele expresar la LDOS de la muestra en la posición de la punta en términos de la LDOS de la muestra en el plano de superficie [32]:

$$\rho_m(\vec{r}_p, E) \approx \rho_m(\vec{r}_s, E) \mathcal{T} \quad (2.8)$$

Donde  $\vec{r}_s$  es la proyección de la punta en el plano de superficie y  $\mathcal{T}$  es el factor de transmisión, que tiene en cuenta la diferente probabilidad de transmisión de los distintos estados. En el caso de una barrera de potencial cuadrada y unidimensional el factor de transmisión viene dado por:

$$\mathcal{T}_{1D} = \exp \left[ -2z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (W - E)} \right] \quad (2.9)$$

Donde  $z$  y  $W$  son la anchura y altura de la barrera. Para tener en cuenta que en el caso del STM la barrera no es cuadrada se puede tomar la altura de barrera promedio  $\bar{W}$ :

$$\bar{W} = \frac{1}{2}(\varphi_m + \varphi_p + eV) \quad (2.10)$$

Y para tener en cuenta que el problema real no es unidimensional se puede descontar de la energía total la energía asociada al movimiento en el plano de superficie (asumiendo que los electrones son libres de moverse en dicho plano):

$$\bar{E} = E - \frac{\hbar^2}{2m} k_{\parallel}^2 \quad (2.11)$$

Donde  $k_{\parallel}$  es el momento del electrón en el plano de superficie. Substituyendo las ecuaciones 2.10 y 2.11 en 2.9 se obtiene:

$$\mathcal{T}(z, E, V, k_{\parallel}) = \exp \left[ -2z \sqrt{\frac{m}{\hbar^2} (\varphi_m + \varphi_p + eV - 2E) + k_{\parallel}^2} \right] \quad (2.12)$$

Substituyendo 2.8 en 2.7 se obtiene:

$$I \Big|_{T \rightarrow 0} \propto \int_0^{eV} dE \rho_p(E - eV) \rho_m(\vec{r}_s, E) \mathcal{T}(z, E, V, k_{\parallel}) \quad (2.13)$$

Las ecuaciones 2.7, 2.13 y 2.12 permiten entender cualitativamente el funcionamiento del STM en modo topográfico de corriente constante. Según la ecuación 2.7, las imágenes de topografía (ver apartado 1.4) son las superficies donde la LDOS de la muestra para los estados comprendidos en la ventana energética  $eV$  es constante. Los parámetros de túnel (voltaje de muestra y corriente túnel de estabilización) determinan la distancia entre la superficie a LDOS constante y la superficie de la muestra (plano definido por los núcleos de los átomos de la última capa). El voltaje de muestra también determina el conjunto de estados que entra en juego para formar la superficie a LDOS constante. Por otra parte, las ecuaciones 2.13 y 2.12 resaltan el hecho de que no todos los estados de la muestra participan por igual en la formación de la superficie a LDOS constante. En principio los estados con mayor energía y menor  $k_{\parallel}$  presentan mayor factor de transmisión y, por lo tanto, participan más.

Así pues, en las imágenes de topografía los cambios en la altura aparente pueden provenir de elementos topográficos de la muestra, de cambios en la estructura electrónica local, o de ambas cosas a la vez. Por este motivo, incluso dentro de la aproximación de ondas, la interpretación de estas imágenes no es trivial, como se puede ver en los ejemplos que se muestran a continuación.

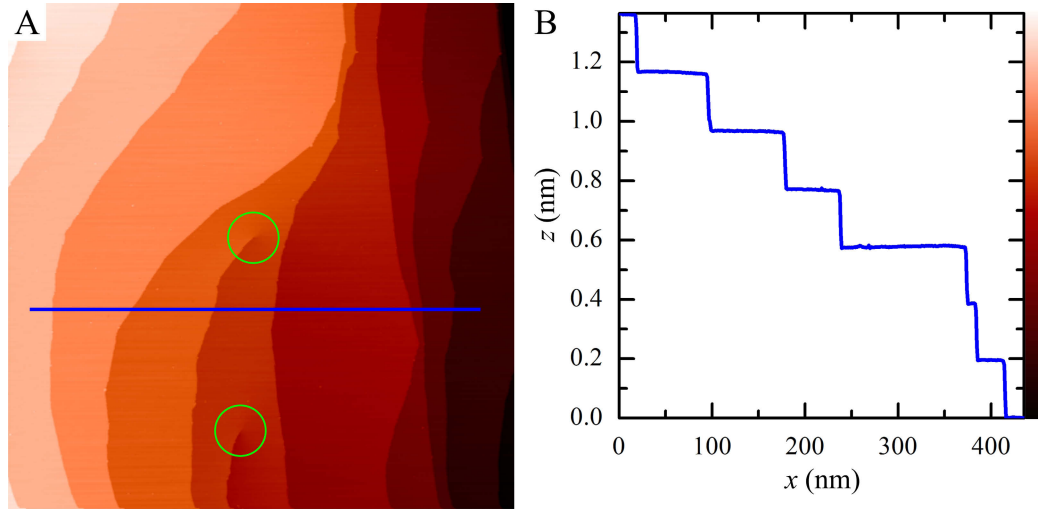


Figura 2.2: A: Imagen STM tomada sobre Cu(111) a temperatura ambiente.  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $V = -0.5 \text{ V}$ ,  $I = 0.1 \text{ nA}$ . B: Perfil  $z(x)$  correspondiente a la línea azul trazada sobre la imagen.

En el panel A de la figura 2.2 se muestra una imagen STM tomada sobre la superficie Cu(111) a temperatura ambiente. En esta imagen se aprecian varias terrazas del substrato separadas por escalones monoatómicos que corren a lo largo del eje vertical y dos dislocaciones en una de las terrazas centrales (marcadas con círculos verdes). En el panel B de esta figura se muestra el perfil  $z(x)$  correspondiente a la línea azul trazada sobre la imagen del panel A. Puesto que la estructura electrónica de todas las terrazas es idéntica, en este caso, la imagen refleja simplemente la topografía de la muestra. Ahora bien, generalmente esto deja de cumplirse en el caso de las imágenes que presentan algún tipo de estructura dentro de las terrazas. En el panel A de la figura 2.3 se muestra una imagen STM tomada sobre la superficie Cu(111) enfriada a 100 K. Esta imagen se ha tomado sobre una misma terraza de la muestra y en ella se aprecia una red hexagonal de protrusiones cuya periodicidad coincide con la periodicidad atómica de la superficie. El origen de estas protrusiones es que la LDOS de la superficie no es constante a lo largo de la terraza, sino que oscila con la periodicidad atómica y, en este caso, la imagen STM es sensible a esta oscilación. Las imágenes de este tipo (conocidas como imágenes con resolución atómica) no se pueden interpretar como simples mapas topográficos en el sentido de que, si bien reflejan la periodicidad atómica, en principio no indican las posiciones atómicas absolutas. Otro ejemplo de imagen STM que presenta estructura dentro de las terrazas es el que se muestra en el panel B de la figura 2.3. Esta imagen se ha tomado sobre la superficie Cu(111) a 100 K, al igual que la imagen anterior. En ella se aprecia un escalón monoatómico y una serie de oscilaciones paralelas a éste sobre la terraza de la izquierda. Estas oscila-



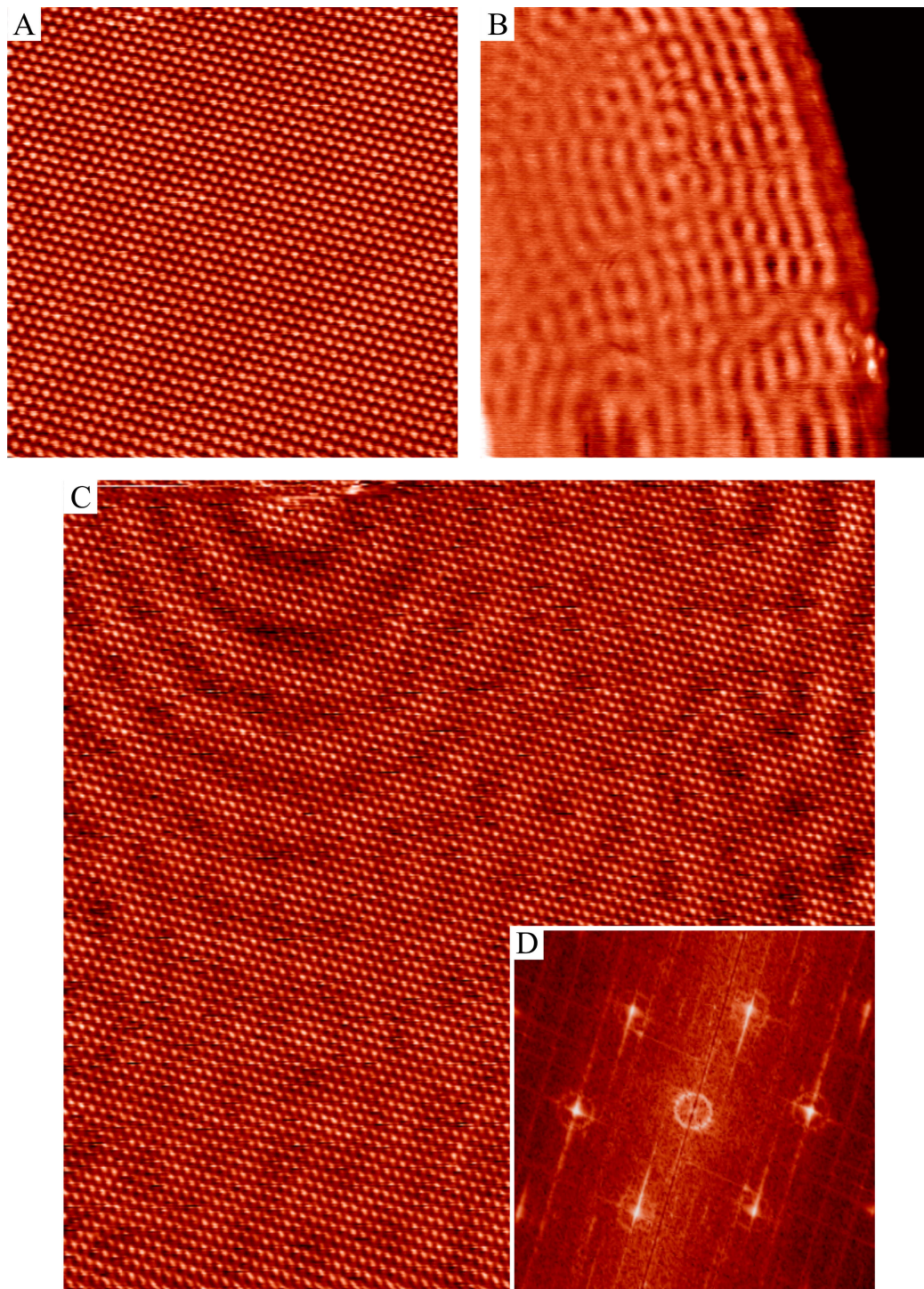


Figura 2.3: Imágenes STM tomadas en Cu(111) a 100 K. A:  $10 \times 10 \text{ nm}^2$ ,  $V = 13 \text{ mV}$ ,  $I = 34 \text{ nA}$ . B:  $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ,  $V = -5 \text{ mV}$ ,  $I = 0.04 \text{ nA}$ . C:  $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ,  $V = -5 \text{ mV}$ ,  $I = 0.5 \text{ nA}$ . D: Transformada de Fourier de la imagen del panel C.  $25.6 \times 25.6 \text{ nm}^{-2}$ .

ciones son las ondas estacionarias en la LDOS al nivel de Fermi provocadas por la interacción del estado de superficie del Cu(111) con el escalón y, por lo tanto, no tienen origen topográfico en absoluto.

Hay que señalar que las imágenes de los dos últimos ejemplos (paneles A y B de la figura 2.3) están tomadas sobre la misma superficie: Cu(111) a 100 K. La única diferencia entre estas dos imágenes, a parte del tamaño, son los parámetros de túnel usados y la conformación final de la punta, que en principio es una incógnita en ambos casos. Estos dos factores son los responsables de que la punta sea sensible a la periodicidad atómica o bien a las ondas estacionarias. De hecho, con las condiciones apropiadas es posible resolver simultáneamente ambas cosas. En el panel C de la figura 2.3 se muestra una imagen tomada también sobre una terraza de la superficie Cu(111) a 100 K. En esta imagen se observa una serie de oscilaciones en la altura aparente de la terraza, algunas de ellas circulares con el centro en la parte superior izquierda de la imagen. Superpuesta a las oscilaciones se aprecia una red hexagonal de protrusiones con periodicidad atómica. Las oscilaciones corresponden a las ondas estacionarias provocadas por la interacción del estado de superficie con defectos de la terraza, y la red de protrusiones corresponde a la red atómica. En la transformada de Fourier de esta imagen (panel D de la figura 2.3) se pueden ver la red recíproca de la superficie y el contorno de Fermi del estado de superficie.

A la vista de los ejemplos que se muestran en la figura 2.3 queda claro que la interpretación de las imágenes STM de alta resolución no es trivial, y esto es debido en parte a la fuerte contribución de la estructura electrónica local a la corriente túnel. Ahora bien, se puede sacar partido de esta fuerte contribución para obtener información precisamente acerca de la estructura electrónica local. Ésta es la idea de la espectroscopía túnel. Volviendo a la ecuación 2.12, suponiendo que el voltaje aplicado a la muestra es despreciable frente a las funciones de trabajo se elimina la dependencia en energía y voltaje del factor de transmisión:

$$\mathcal{T}(z, k_{\parallel}) = \exp \left[ - 2z \sqrt{\frac{m}{\hbar^2} (\varphi_m + \varphi_p) + k_{\parallel}^2} \right] \quad (2.14)$$

Utilizando el factor de transmisión 2.14 y suponiendo que la DOS de la punta es constante en la ventana energética  $eV$ , la derivada de la ecuación 2.13 con respecto al voltaje queda así:

$$\frac{dI}{dV}(V) \propto \rho_m(\vec{r}_s, eV) \exp \left[ - 2z \sqrt{\frac{m}{\hbar^2} (\varphi_m + \varphi_p) + k_{\parallel}^2} \right] \quad (2.15)$$

La ecuación 2.15 permite entender cualitativamente el funcionamiento del STM en modo espectroscópico. Según esta ecuación, las curvas  $\frac{dI}{dV}(V)$  o espectros STS (ver apartado 1.4) están directamente relacionados con la LDOS de la muestra



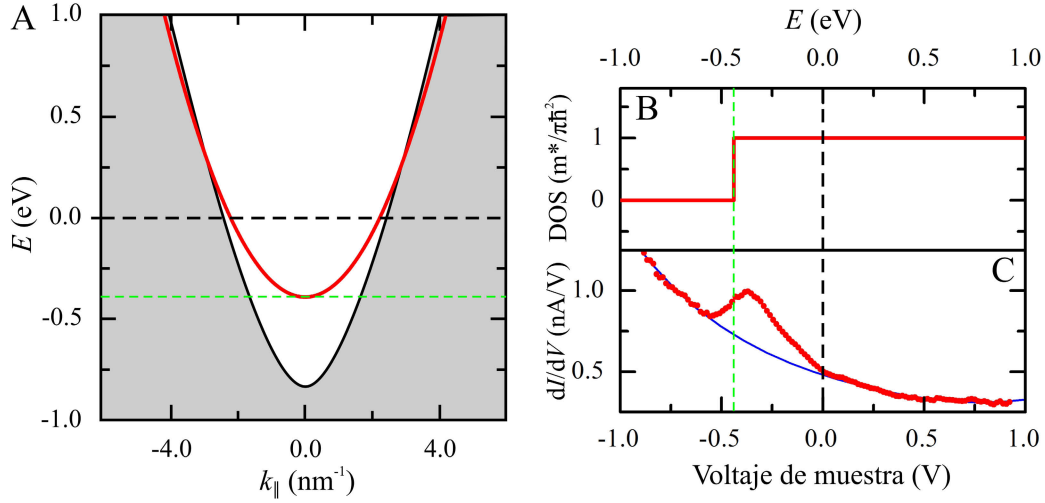


Figura 2.4: A: Proyección de bandas de volumen del cobre a lo largo de la dirección  $\Gamma\bar{M}$  sobre la zona de Brillouin de la superficie (111). La zona sombreada en gris representa los estados de volumen y la línea roja corresponde a la relación de dispersión del estado de superficie centrado en  $\bar{\Gamma}$ . B: LDOS esperada sobre la superficie Cu(111) en torno al nivel de Fermi. C: Espectro STS tomado sobre la superficie Cu(111). Los puntos rojos corresponden a los datos experimentales y la línea azul es un ajuste al fondo del espectro.

en el plano de superficie. Ahora bien, para poder interpretar correctamente estos espectros, en primer lugar debe cumplirse que la dependencia de la DOS de la punta con la energía sea despreciable frente a la dependencia de la LDOS de la muestra. Si esto no se cumple, la ecuación 2.15 no es válida y entonces no se puede extraer la información acerca de la estructura electrónica de la muestra. Por otro lado, una vez verificada la validez de la ecuación 2.15, hay que tener en cuenta la influencia del factor de transmisión. Los estados con menor  $k_{\parallel}$  y mayor energía presentan un mayor factor de transmisión y, por lo tanto, contribuyen más a los espectros STS.

En la figura 2.4 se muestra un ejemplo de experimento de STS realizado sobre la superficie Cu(111) en el que se puede ver la influencia del factor de transmisión. En el panel A se muestra la proyección de bandas de volumen del cobre a lo largo de la dirección  $\Gamma\bar{M}$  sobre la zona de Brillouin de la superficie (111). Esta proyección está tomada de la referencia [33], y en ella la zona sombreada en gris representa los estados de volumen. La línea roja corresponde a la relación de dispersión del estado de superficie del cobre centrado en  $\bar{\Gamma}$ . Esta línea es un ajuste parabólico sobre los datos de fotoemisión y fotoemisión inversa de las referencias [34] y [33]. Debido a su dispersión parabólica, el estado de superficie se puede considerar en buena aproximación como un gas de electrones libres en

dos dimensiones (2DEG) con el fondo de la banda en  $-0.44$  eV y con una masa efectiva  $m^* = 0.42 m_e$ . Por lo tanto, despreciando cualquier contribución de los estados de volumen, la LDOS esperada en torno al nivel de Fermi sobre la superficie Cu(111) es una función escalón centrada en el fondo de la banda. Esta función escalón se muestra en el panel B de la figura 2.4. En el panel C se muestra un espectro STS tomado sobre la superficie Cu(111), donde los puntos rojos corresponden a los datos experimentales. El espectro presenta un pico a  $-0.38$  eV montado sobre un fondo que decae a medida que aumenta la energía (la línea azul en la gráfica es un ajuste al fondo). Este fondo se puede interpretar como la contribución de los estados de volumen, pues esto es consistente con lo que muestra la proyección de bandas de volumen: A medida que aumenta la energía aumenta el  $k_{\parallel}$  mínimo de los estados de volumen accesibles, de manera que éstos presentan un factor de transmisión menor y contribuyen menos al espectro. Por otro lado, el pico a  $-0.38$  eV debe provenir del estado de superficie. Este pico se puede ver como la función escalón superpuesta al fondo de los estados de volumen solo que, en lugar de mantenerse a una distancia constante del fondo, decae hacia éste a medida que aumenta la energía. Este decaimiento se debe a la dispersión del estado de superficie: A medida que aumenta la energía aumenta el  $k_{\parallel}$  de los estados que forman la banda, de modo que disminuye el factor de transmisión y la contribución al espectro. Ahora bien, a pesar de la influencia del factor de transmisión, el espectro STS muestra claramente el estado de superficie del Cu(111). Éste aparece como un pico en el espectro y su fondo de banda corresponde al punto a mitad de subida del pico (línea verde discontinua en la figura 2.4).

Como se puede ver en el ejemplo anterior, mediante STS es posible acceder a la estructura electrónica de la muestra, aunque la interpretación de los datos en general es relativamente complicada. La principal ventaja de esta técnica frente a otras técnicas espectroscópicas (como la fotoemisión) es su carácter local. A continuación viene un ejemplo en el que se aprecia el carácter local de la espectroscopía túnel.

En el panel A de la figura 2.5 se muestra una imagen STM tomada sobre una superficie Cu(111) parcialmente cubierta por nitruro de cobre  $\text{Cu}_3\text{N}$ . En esta imagen se aprecian varias terrazas del sustrato y dentro de las ellas se pueden ver varios parches relativamente claros rodeados por zonas más oscuras. Los parches claros corresponden a regiones de cobre limpio y las zonas más oscuras corresponden al nitruro. La imagen del panel B es una ampliación sobre la terraza central de la imagen del panel A, y en ella se aprecian dos parches de cobre limpio rodeados por el nitruro. Como se puede ver en esta imagen, el nitruro presenta una reconstrucción con tres dominios rotacionales girados  $60^\circ$ . En el panel D se muestra otra imagen de topografía adquirida en esta misma superficie tomando una malla de  $50 \times 50$  espectros STS sobre ella. En esta imagen se pueden ver varios parches de cobre, uno de ellos bastante alargado y con al menos tres zonas de distinta an-

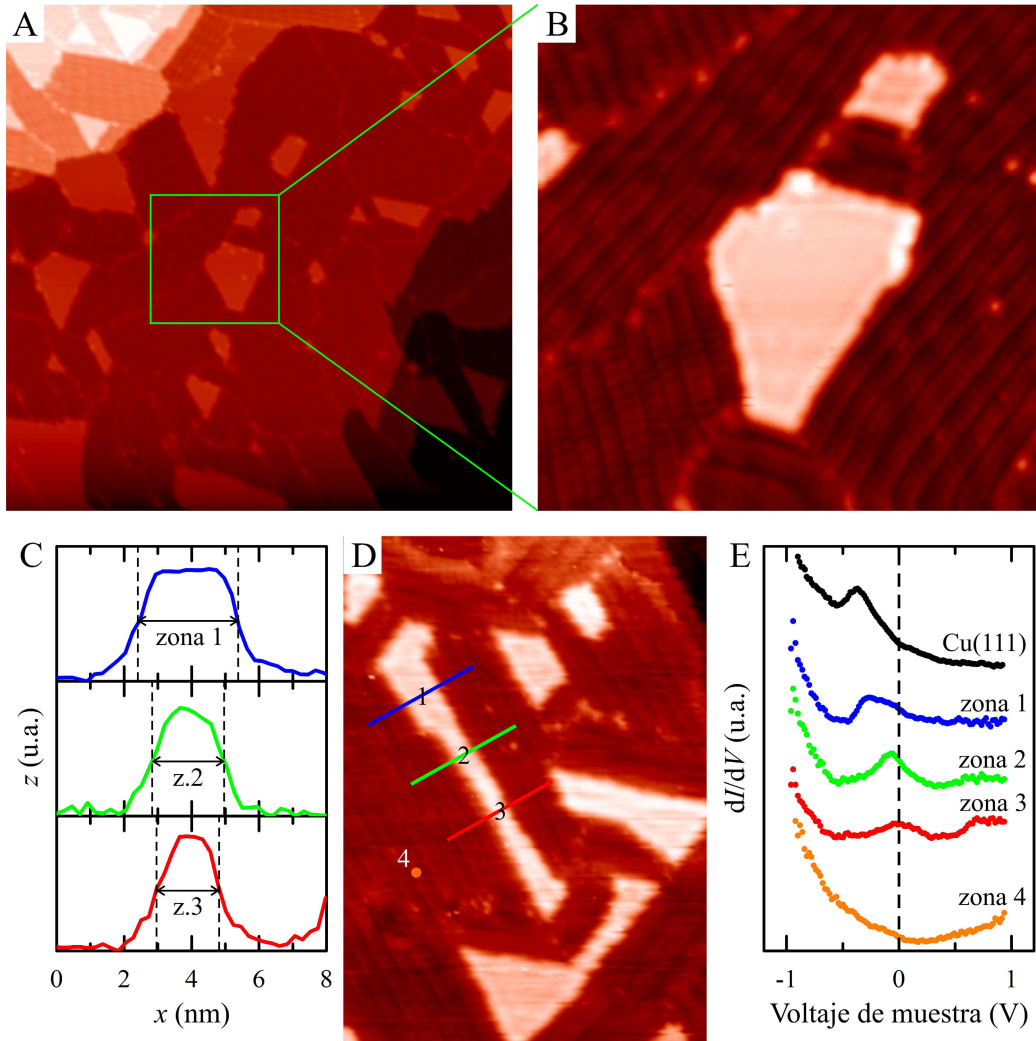


Figura 2.5: Imágenes STM y espectros STS tomados sobre el sistema  $\text{Cu}_3\text{N}/\text{Cu}(111)$ . A: Imagen STM.  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $V = 0.5 \text{ V}$ ,  $I = 0.1 \text{ nA}$ . B: Imagen STM.  $30 \times 30 \text{ nm}^2$ ,  $V = 0.5 \text{ V}$ ,  $I = 0.1 \text{ nA}$ . D: Imagen CITS.  $25 \times 35 \text{ nm}^2$ ,  $V = 0.3 \text{ V}$ ,  $I = 0.1 \text{ nA}$ . C: Perfiles  $z(x)$  correspondientes a las líneas de colores trazadas sobre la imagen del panel D. E: Espectros STS correspondientes a las zonas numeradas de la imagen del panel D.

Zona	$L(\text{nm})$	$\Delta E_{\text{exp}} (\text{eV})$	$\Delta E_{2\text{DEG}} (\text{eV})$
1	$3.0 \pm 0.1$	$0.11 \pm 0.06$	$0.17 \pm 0.01$
2	$2.2 \pm 0.1$	$0.30 \pm 0.06$	$0.31 \pm 0.03$
3	$1.8 \pm 0.1$	$0.36 \pm 0.06$	$0.46 \pm 0.05$

Tabla 2.1: Desplazamiento en energía del estado de superficie del  $\text{Cu}(111)$  medido mediante STS y desplazamiento de un 2DEG confinado en una dimensión.

chura numeradas como zonas 1, 2 y 3. En el panel C se muestran los perfiles  $z(x)$  tomados a lo largo de cada una de estas zonas. Según estos perfiles, la zona 1 es la más ancha con 3.0 nm, le sigue la zona 2 con 2.2 nm, y la zona más estrecha es la 3 con 1.8 nm. En el panel E se muestran los espectros STS tomados sobre cada una de las tres zonas. También se muestra un espectro tomado sobre el nitruro (zona 4) y un espectro tomado sobre la superficie Cu(111) limpia. Como se puede ver en este panel, los espectros tomados sobre el parche muestran el pico correspondiente al estado de superficie del Cu(111) desplazado a mayor energía, tanto más cuanto menor es la anchura del parche. En la superficie Cu(111) limpia el pico sale a  $-0.38$  eV, en la zona 1 sale a  $-0.26$  eV, en la zona 2 sale a  $-0.08$  eV y en la zona 3 el pico está al nivel de Fermi. Por otra parte, los espectros tomados sobre el nitruro no muestran ningún pico en el rango de energía explorado. Esto indica que no hay estados electrónicos en el nitruro en la región de  $\pm 1$  eV alrededor del nivel de Fermi, lo que es consistente con el carácter semiconductor de éste y explica porqué el nitruro aparece más oscuro que los parches de cobre en las imágenes. Por otra parte, el desplazamiento en energía del pico del estado de superficie se debe al confinamiento lateral del mismo en los parches de cobre producido por la ausencia de estados electrónicos accesibles en el nitruro. En la tabla 2.1 se compara el desplazamiento en energía medido experimentalmente ( $\Delta E_{\text{exp}}$ ) con el desplazamiento que se produce al confinar un 2DEG en una dimensión ( $\Delta E_{2\text{DEG}}$ ), donde  $L$  es la anchura de la región de confinamiento. El acuerdo entre  $\Delta E_{\text{exp}}$  y  $\Delta E_{2\text{DEG}}$  no es perfecto, aunque las diferencias caen dentro del margen de error experimental.

Como se puede ver en el ejemplo anterior, mediante espectroscopía túnel es posible obtener información acerca de la estructura electrónica de la muestra a nivel local. Este tipo de información es muy interesante desde un punto de vista fundamental y además es de gran utilidad en la interpretación de las imágenes con resolución atómica.

### 2.2.2. Estructura y composición química de la punta

La aproximación de onda  $s$ , descrita en el apartado anterior, permite entender el funcionamiento del STM e interpretar las imágenes de topografía y espectros STS de forma cualitativa. Sin embargo, para poder interpretar en profundidad y cuantitativamente los datos experimentales es necesario compararlos con simulaciones, especialmente en el caso de las imágenes con resolución atómica. Las simulaciones basadas en la aproximación de onda  $s$ , que son básicamente cálculos de la estructura electrónica de la muestra, tienen el inconveniente de que descartan de raíz todos los efectos derivados de la estructura y composición química de la punta. Para incorporar estos efectos se puede seguir el siguiente proceso de simulación de imágenes basado en el formalismo de Bardeen y que se divide en 4

pasos:

1. Elección de modelos plausibles para muestra y punta.
2. Cálculo de las funciones de onda de muestra y punta sin perturbar a partir de sus respectivos modelos.
3. Cálculo de la corriente túnel a partir de las funciones de onda usando el formalismo de Bardeen.
4. Generación de la imagen simulada a partir de la corriente túnel.

La principal dificultad de este proceso de simulación es el modelado de la punta, ya que la información experimental acerca de ésta es escasa o nula. Por este motivo es conveniente repetir la simulación usando diferentes puntas formadas por átomos del material de la punta y átomos presentes en la superficie de la muestra en distintas geometrías. Para calcular las funciones de onda de muestra y punta a partir de sus modelos actualmente existen muchos métodos, una lista completa se puede encontrar en la referencia [35]. De entre todos ellos los más utilizados son los derivados de la teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory, DFT).

La teoría DFT parte del hecho de que la energía del estado fundamental de un gas de electrones se puede escribir como un funcional de su densidad de carga espacial. Minimizando esta energía Kohn y Sham obtuvieron un conjunto de ecuaciones tipo Schrödinger para las funciones de onda de un electrón del sistema. En estas ecuaciones, conocidas como las ecuaciones de Kohn-Sham, las partes desconocidas de la interacción electrón-electrón se recogen en un único término de potencial, el potencial de canje y correlación. Para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham hay que establecer el potencial de canje y correlación, elegir una base de representación para las funciones de onda y definir la geometría del sistema. Para establecer el potencial de canje y correlación se suele seguir la aproximación de densidad local (Local Density Approximation, LDA) o bien alguna aproximación de gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation, GGA). La aproximación LDA consiste en suponer que la densidad de energía de canje y correlación por unidad de densidad de carga en cada punto del sistema es la misma que tendría un gas de electrones uniforme con la misma densidad de carga que hay en dicho punto. Las aproximaciones GGA son correcciones a la LDA que intentan incorporar el efecto del gradiente en la densidad de carga. Para representar las funciones de onda se puede usar una base de orbitales localizados o una serie de ondas planas. En el caso de las superficies se suele usar una serie de ondas planas sobre los vectores de onda de la red recíproca. El principal problema que presentan estas series es que, en general, no convergen para valores razonables

del vector de onda de corte de la serie debido a que el potencial varía fuertemente cerca de las posiciones atómicas. Este problema se puede evitar trabajando únicamente con los electrones de valencia del sistema. Los núcleos atómicos y electrones profundos se substituyen por un pseudo-potencial, que es el potencial efectivo que ejercen éstos sobre los electrones de valencia. El pseudo-potencial no varía tan fuertemente como el potencial real y esto hace que las funciones de onda converjan para valores del vector de onda de corte razonables. Las geometrías más usadas para resolver el sistema son las tipo “cluster”, “slab 2D” y “slab 3D”. En geometría cluster se toma un trozo finito del sólido en la región cercana a la superficie o a la punta (según se esté resolviendo la muestra o la punta). En geometría slab 2D para resolver la muestra se toma un cierto número de capas atómicas extendidas infinitamente en el plano de superficie, y para resolver la punta se toma una cierta estructura atómica y se repite en el plano de superficie. De este modo se obtiene periodicidad 2D. En geometría slab 3D se repite periódicamente la slab 2D en dirección perpendicular a la superficie con una cierta separación, de modo que se obtiene periodicidad 3D.

Una vez establecido el potencial de canje y correlación, elegida la base de representación para las funciones de onda y definida la geometría se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham y se obtienen los estados de un electrón del sistema, conocidos como los estados de Kohn-Sham. Los estados de Kohn-Sham de muestra y punta se introducen en la ecuación 2.1 para obtener la corriente túnel en el formalismo de Bardeen y ésta se usa para simular la imagen STM.

### 2.2.3. Interacciones punta-muestra

El principal problema que presenta el proceso de simulación descrito en el apartado anterior es que no tiene en cuenta las interacciones punta-muestra. Estas interacciones se pueden clasificar en dos grupos: Las fuerzas químicas (o microscópicas) y las fuerzas macroscópicas [36]. Las fuerzas químicas son las derivadas de los enlaces químicos que se producen entre los átomos de punta y muestra. Los enlaces que caen en la ventana energética  $eV$  contribuyen a la corriente túnel pero no a la fuerza, de manera que no son efectivos. Los enlaces efectivos son los que caen por debajo de la ventana energética  $eV$ . Estas fuerzas afectan en el rango de distancia punta-muestra de 0.47 nm a 0.40 nm, conocido como el rango de fuerzas químicas (por debajo de 0.40 nm se considera que el sistema se destruye). Su principal efecto es la relajación en las posiciones atómicas de punta y muestra, que da lugar a una disminución en la distancia punta-muestra efectiva. Las fuerzas macroscópicas engloban las interacciones tipo Van der Waals y electrostática, y los cálculos indican que estas últimas son despreciables en la mayor parte de los experimentos de STM.

Así pues, el proceso de simulación descrito en el apartado 2.2.2, al no tener en cuenta las interacciones punta-muestra, en principio es válido únicamente para distancias punta-muestra por encima del rango de fuerzas químicas ( $\sim 0.5$  nm). Para distancias menores se puede hacer la siguiente modificación del proceso:

1. Elección de modelos plausibles para muestra y punta.
2. Posicionamiento de la punta en relación a la muestra y relajación de las posiciones atómicas de ambas a través de la interacción punta-muestra.
3. Cálculo de las funciones de onda de muestra y punta por separado a partir de sus configuraciones relajadas.
4. Cálculo de la corriente túnel a partir de las funciones de onda usando el formalismo de Bardeen.
5. Generación de la imagen simulada a partir de la corriente túnel.

En este caso, además de incluir el paso 2, hay que repetir los pasos 2-4 para cada posición de la punta en relación a la muestra, lo que supone un coste computacional enorme.

#### 2.2.4. Limitaciones del formalismo de Bardeen

Tanto la aproximación de onda s como los procesos de simulación descritos en los apartados anteriores se basan en el formalismo de Bardeen, que considera únicamente los sucesos de túnel elástico de un electrón cada vez. Para tener en cuenta fenómenos como la interferencia entre distintos canales de túnel, sucesos de túnel inelástico, u otros fenómenos es necesario recurrir a otros formalismos, como el formalismo de Landauer-Bütticker o el formalismo de Keldysh-Green [36].

## 2.3. Sistema O/Ru(0001)

### 2.3.1. Preparación de la muestra y la punta

La superficie Ru(0001) se preparó en UHV mediante ciclos de bombardeo con iones  $\text{Ar}^+$  y calentamiento en atmósfera de  $\text{O}_2$  seguidos de un calentamiento rápido a alta temperatura. Los bombardeos se realizaron con una energía de 1 keV y una corriente sobre la muestra de  $10\ \mu\text{A}$  durante 5 minutos. Los calentamientos en atmósfera de  $\text{O}_2$  fueron a 1300 K con una presión parcial de  $\text{O}_2$  de  $1 \times 10^{-7}$  Torr durante 10 minutos. El calentamiento final fue a 1900 K durante 10 segundos aproximadamente, con una presión total en la campana inferior a  $1 \times 10^{-9}$  Torr. Las superestructuras de oxígeno se formaron exponiendo la superficie Ru(0001) limpia a una presión parcial de  $\text{O}_2$  de  $1 \times 10^{-7}$  Torr a temperatura ambiente. La punta del STM se preparó antes de cada experimento mediante bombardeo frontal con iones  $\text{Ar}^+$  de 1.5 keV durante 20 minutos aproximadamente.

### 2.3.2. El substrato Ru(0001)

El rutenio es un metal de transición del grupo VIII, con estructura cristalina hexagonal compacta (hexagonal close packed, hcp). Las superficies hcp(0001) presentan una serie de planos atómicos con ordenamiento hexagonal dentro del plano y secuencia de apilamiento entre planos ABABAB. En el panel A de la figura 2.6 se muestra el diagrama de esferas de una superficie hcp(0001), donde las esferas grises corresponden a los átomos de la capa superficial y las esferas azules corresponden a los átomos de la segunda capa. Como se puede ver en el diagrama, las posiciones de triple coordinación sobre esta superficie se pueden dividir en dos clases: Las que tienen debajo un átomo de la segunda capa, que se conocen como “posiciones hcp”, y las que no lo tienen, conocidas como “posiciones fcc”. En el caso de la superficie Ru(0001) la distancia entre primeros vecinos dentro de los planos atómicos es 0.271 nm y la distancia entre planos atómicos en volumen es 0.214 nm. Las relajaciones en las distancias entre los planos atómicos de las últimas capas son inferiores al 2 % [37].

### 2.3.3. Las superestructuras de oxígeno: $(2 \times 2)$ , $(2 \times 1)$ y $(1 \times 1)$

Exponiendo la superficie Ru(0001) a  $\text{O}_2$  utilizando presiones parciales inferiores a  $10^{-6}$  Torr y a temperatura ambiente se produce la quimisorción disociativa del oxígeno. Al llegar a la superficie, las moléculas de  $\text{O}_2$  se rompen en dos átomos de oxígeno que se adsorben sobre ésta. A temperatura ambiente los átomos de oxígeno se difunden por la superficie Ru(0001) a gran velocidad [21].



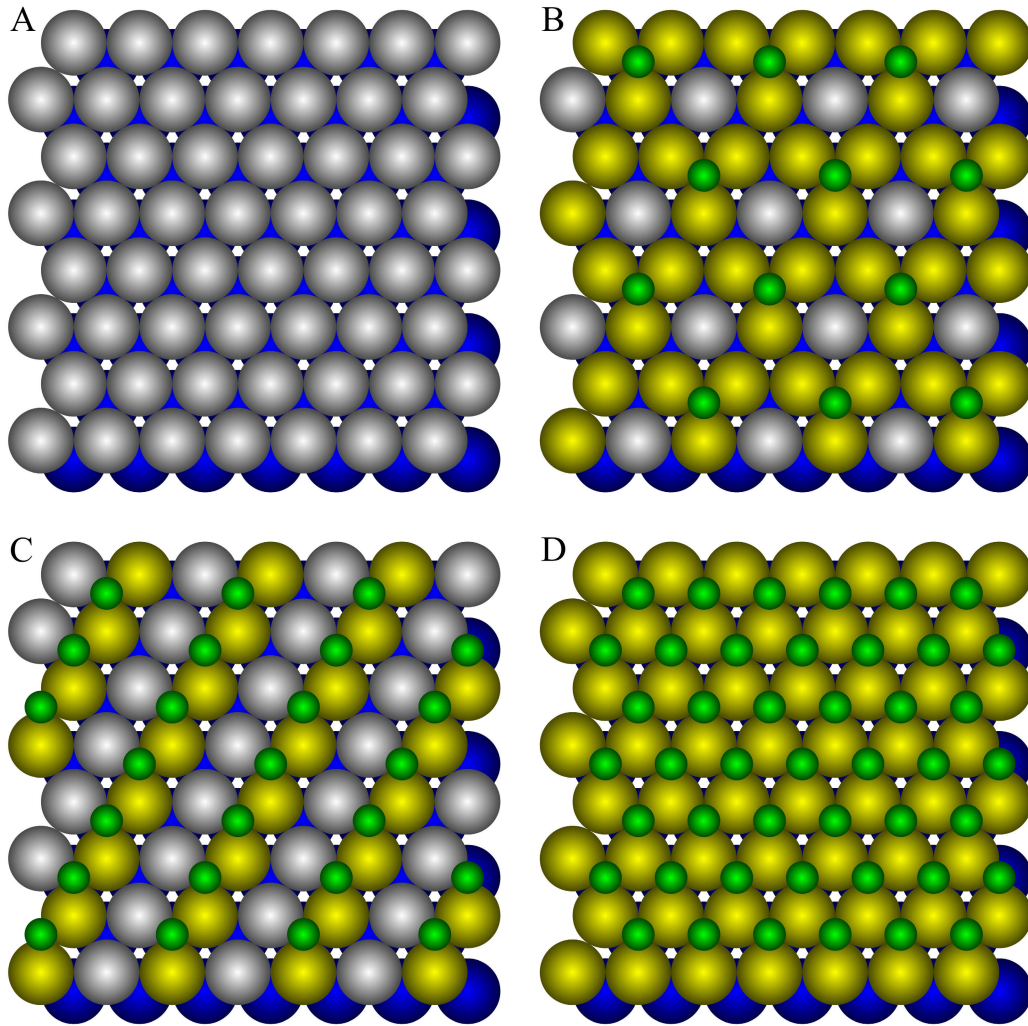


Figura 2.6: Diagramas de esferas de los sistemas Ru(0001) (panel A), O(2×2)/Ru(0001) (panel B), O(2×1)/Ru(0001) (panel C) y O(1×1)/Ru(0001) (panel D). Los átomos de oxígeno se representan como esferas verdes. Los átomos de rutenio de la capa superficial se representan como esferas amarillas y grises. Estos dos colores se usan para diferenciar entre los dos tipos de átomo de rutenio de superficie según su número de coordinación con oxígeno. Los átomos de rutenio de la segunda capa se representan como esferas azules.

A medida que aumenta el recubrimiento, los átomos de oxígeno se van condensando hasta completar una superestructura  $2 \times 2$  cuando el recubrimiento alcanza 0.25 monocapas (Monolayer, ML). Medidas de LEED realizadas sobre esta superestructura indican que las posiciones de adsorción de los átomos de oxígeno son las hcp de triple coordinación, con una distancia de enlace O-Ru de 0.203 nm [38]. Las relajaciones en las últimas capas atómicas son inferiores al 3 % [38]. En el panel B de la figura 2.6 se muestra el diagrama de esferas correspondiente a esta superestructura, donde los átomos de oxígeno se representan como esferas verdes, los átomos de rutenio de la capa superficial se representan como esferas amarillas y grises, y los átomos de rutenio de la segunda capa se representan como esferas azules. Como se puede ver en el diagrama, en esta superestructura se puede diferenciar entre dos tipos de átomo de rutenio de superficie: Los que están coordinados con un átomo de oxígeno (representados en amarillo) y los que están sin coordinar con oxígeno (representados en gris).

Aumentando el recubrimiento de oxígeno de 0.25 ML a 0.5 ML se forma una superestructura  $2 \times 1$ . Las medidas de LEED indican que las posiciones de adsorción siguen siendo las hcp de triple coordinación con una distancia de enlace O-Ru de 0.202 nm [39]. En este caso la posición de los átomos de oxígeno está ligeramente desplazada en el plano de superficie con respecto al centro de las posiciones hcp pero, en conjunto, las relajaciones en las últimas capas atómicas (incluyendo los desplazamientos en el plano de superficie) son inferiores al 3 % [40, 41]. En el panel C de la figura 2.6 se muestra el diagrama de esferas correspondiente a esta superestructura. En este caso también se puede diferenciar entre dos tipos de átomo de rutenio de superficie: Los que están coordinados con dos átomos de oxígeno (representados en amarillo) y los que están coordinados con un átomo de oxígeno (representados en gris).

Utilizando presiones parciales de oxígeno inferiores a  $10^{-6}$  Torr el recubrimiento de 0.5 ML que presenta la superestructura  $2 \times 1$  completa es el recubrimiento de saturación. Para conseguir mayores recubrimientos es necesario substituir el  $O_2$  por algún otro gas, como el  $NO_2$  [41, 42], o bien recurrir a altas presiones parciales de  $O_2$ , del orden de  $10^{-2}$  Torr [23]. En cualquier caso, cuando el recubrimiento de oxígeno alcanza 1 ML se forma una superestructura  $1 \times 1$ . Las medidas de LEED indican que las posiciones de adsorción siguen siendo las hcp de triple coordinación con una distancia de enlace O-Ru de 0.200 nm y, al igual que en los casos anteriores, las relajaciones en las últimas capas atómicas son inferiores al 3 % [42]. En el panel D de la figura 2.6 se muestra el diagrama de esferas correspondiente a esta superestructura. En este caso todos los átomos de rutenio de la capa superficial están coordinados con tres átomos de oxígeno.

Recubrimientos de oxígeno por encima de 1 ML dan lugar a la acumulación de oxígeno sub-superficial [41] y, cuando el recubrimiento supera 3 ML, el oxígeno sub-superficial da lugar a la formación de  $RuO_2(110)$  [23, 43].

### 2.3.4. Detalles de las simulaciones

En las simulaciones realizadas por el grupo de Andrés Arnau se siguió un esquema similar al descrito en el apartado 2.2.2. La estructura electrónica de la muestra y la punta se calculó mediante teoría DFT. Para establecer el potencial de canje y correlación se utilizó una aproximación GGA [44]. Las funciones de onda se representaron en una base de ondas planas y para conseguir su convergencia se utilizó un método de pseudo-potenciales [45–48]. Tanto la muestra como la punta se modelaron en geometría tipo slab 3D. Para la muestra se usó un slab de 7 ML de Ru(0001) con espaciado de separación equivalente a las 7 ML, y los átomos de oxígeno se colocaron en las posiciones hcp de triple coordinación siguiendo el patrón correspondiente ( $2 \times 2$ ,  $2 \times 1$  ó  $1 \times 1$ ). Para la punta se usó una estructura tipo octaedro formada por 7 ML de W(110) con espaciado de separación equivalente a las 7 ML. Como último átomo de la punta, además del átomo de tungsteno, se utilizó un átomo de oxígeno. Tanto en la muestra como en la punta se relajaron las posiciones atómicas de las tres capas más externas, incluyendo los átomos de oxígeno. La corriente túnel se calculó a partir de los estados de Kohn-Sham de la muestra y la punta siguiendo el formalismo de Bardeen y a partir de ella se generaron las imágenes simuladas. Al no tener en cuenta las interacciones punta-muestra, estas simulaciones en principio son válidas para distancias punta-muestra superiores a 0.5 nm lo que, en este sistema, equivale a una resistencia de gap de 200 M $\Omega$ .

## 2.4. Resultados

### 2.4.1. Identificación de las posiciones atómicas

En el panel A de la figura 2.7 se muestra una imagen STM tomada sobre la superficie Ru(0001) limpia. En esta imagen se aprecia una red hexagonal de protrusiones cuya periodicidad coincide con la periodicidad atómica de la superficie, y también se puede ver un defecto triangular que ocupa el área correspondiente a 6 átomos de rutenio. En el panel B se muestra un espectro STS tomado sobre esta misma superficie. El espectro presenta un pico en torno al nivel de Fermi que, según cálculos de primeros principios [49], está originado por una resonancia de superficie localizada sobre los átomos de rutenio. Volviendo a la imagen del panel A, dado el voltaje de muestra utilizado ( $-23$  mV), la corriente túnel de estabilización debe provenir en su mayor parte de esta resonancia de superficie. Por lo tanto, en esta imagen, los centros de las protrusiones deben corresponder a las posiciones de los átomos de rutenio de la superficie. En el panel C se muestra una imagen tomada sobre la superestructura O( $2 \times 2$ )/Ru(0001). En esta imagen se aprecia una red hexagonal de depresiones con periodicidad  $2 \times 2$  en relación a la

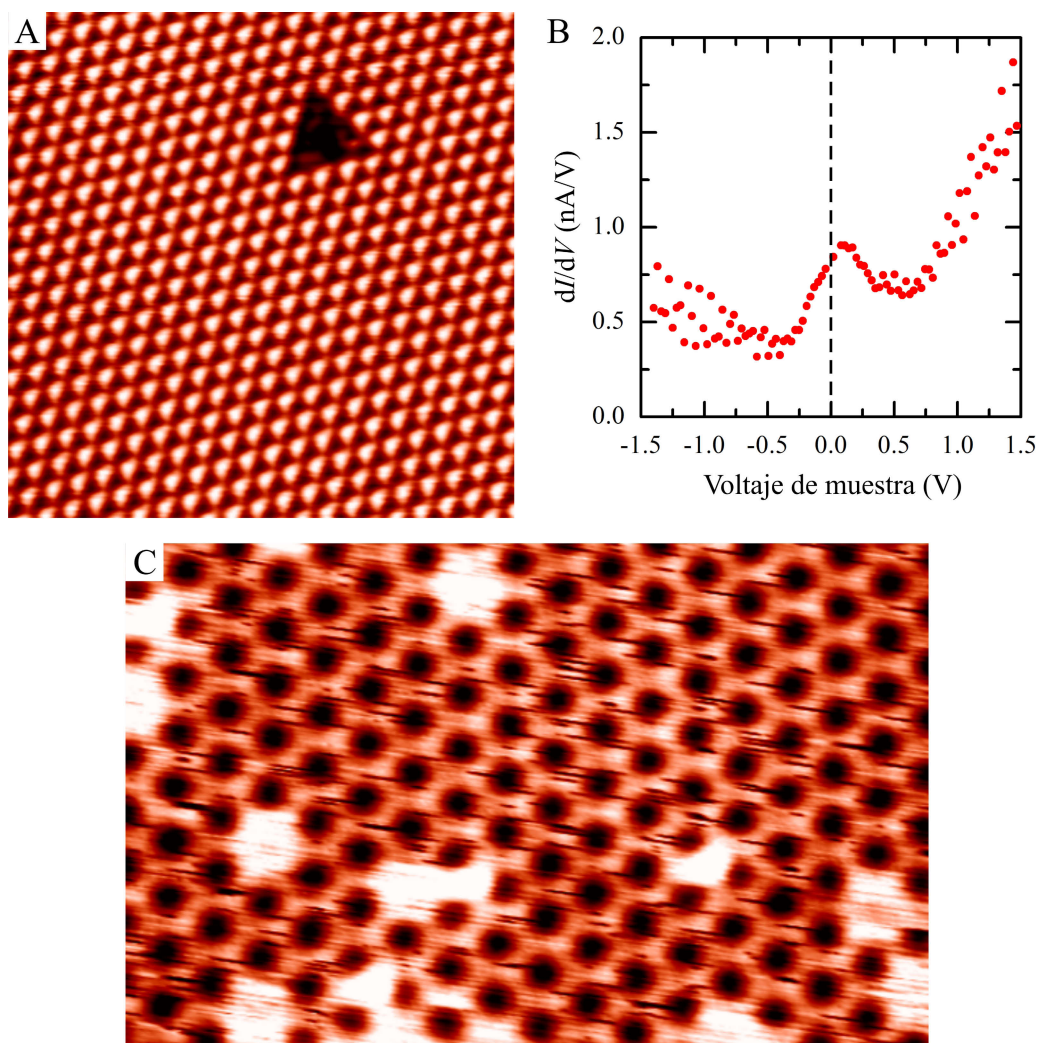


Figura 2.7: A: Imagen STM tomada sobre la superficie Ru(0001):  $5 \times 5 \text{ nm}^2$ ,  $V = -23 \text{ mV}$ ,  $I = 12 \text{ nA}$ . B: Espectro STS tomado sobre la superficie Ru(0001). C: Imagen STM tomada sobre la superficie O(2x2)/Ru(0001):  $8 \times 5 \text{ nm}^2$ ,  $V = -0.1 \text{ V}$ ,  $I = 0.5 \text{ nA}$ .



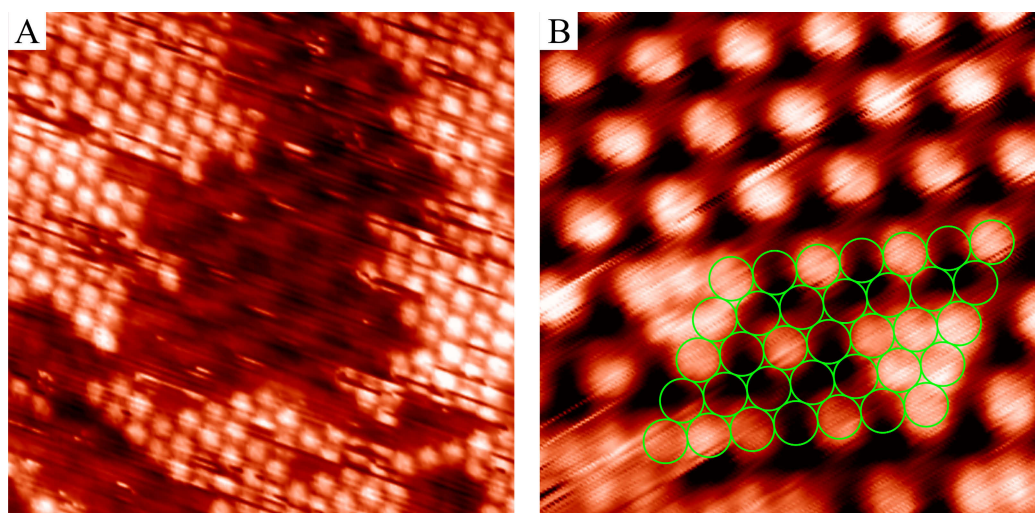


Figura 2.8: Imágenes STM tomadas sobre el sistema O/Ru(0001) con recubrimiento de oxígeno por debajo de 0.25 ML. A:  $6 \times 6 \text{ nm}^2$ ,  $V = -7 \text{ mV}$ ,  $I = 27 \text{ nA}$ . B:  $3.4 \times 3.4 \text{ nm}^2$ ,  $V = -4 \text{ mV}$ ,  $I = 15 \text{ nA}$ . Los círculos verdes marcan la red atómica del rutenio.

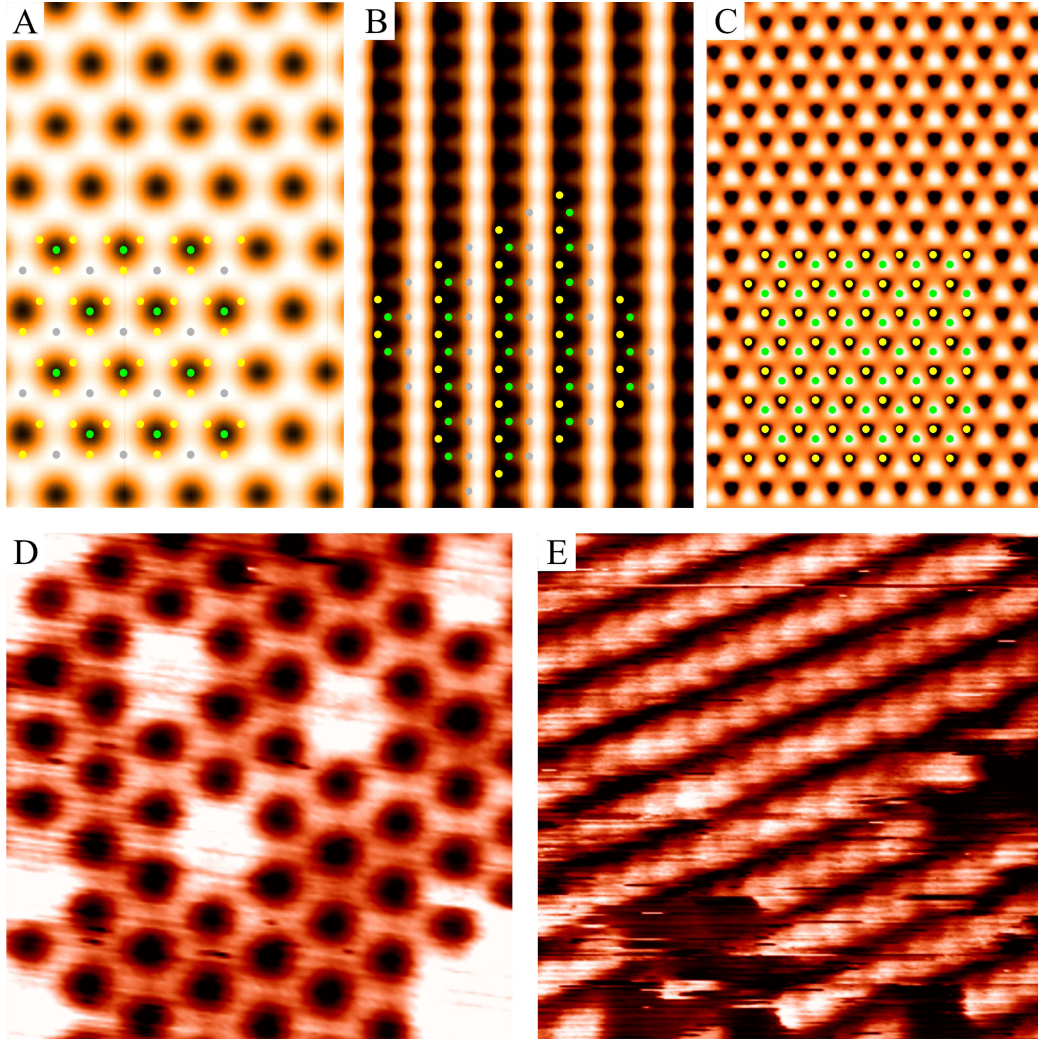
red atómica del rutenio (con algunos defectos). Los espectros STS tomados sobre esta superestructura (que no se muestran en la figura) también presentan el pico originado por la resonancia de superficie localizada sobre los átomos de rutenio. Debido al carácter electronegativo del átomo de oxígeno, la adsorción de éste conlleva una transferencia de carga que debe atenuar la resonancia de superficie de los átomos de rutenio con los que se coordina. Por lo tanto, el pico observado en los espectros tomados sobre la superestructura debe provenir de los átomos de rutenio sin coordinar con oxígeno (ver panel B de la figura 2.6). Este pico, por otra parte, también es el origen de la corriente túnel de estabilización usada en la imagen del panel C, dado el voltaje de muestra utilizado en ella ( $-0.1 \text{ V}$ ). Todo esto indica que las depresiones observadas en esta imagen deben estar relacionadas con las posiciones de adsorción de los átomos de oxígeno.

Para determinar la posición exacta de los átomos de oxígeno en relación a las depresiones observadas se tomaron varias imágenes de alta resolución con bajo recubrimiento de oxígeno. Dos de estas imágenes se muestran en la figura 2.8. En la imagen del panel A el recubrimiento local de oxígeno es aproximadamente 0.15 ML. Esta imagen presenta un parche oscuro en la parte central rodeado por una red hexagonal de protrusiones con periodicidad  $1 \times 1$  en relación a la red atómica del rutenio. Dentro del parche se aprecia una red hexagonal de depresiones con periodicidad  $2 \times 2$ . De acuerdo con el razonamiento desarrollado en el párrafo anterior, las protrusiones corresponden a los átomos de rutenio y el parche oscuro es una región donde se ha formado la superestructura  $2 \times 2$  de oxígeno. En la imagen

del panel B el recubrimiento local de oxígeno es ligeramente inferior a 0.25 ML. En esta imagen la mayor parte de la superficie está cubierta por la superestructura de oxígeno, aunque todavía se aprecian pequeños parches triangulares que muestran la red atómica del rutenio. La red hexagonal de círculos verdes trazada sobre esta imagen permite ver el registro entre las depresiones asociadas al oxígeno y los átomos de rutenio: Los centros de las depresiones corresponden a las posiciones de triple coordinación de la red del rutenio y, por lo tanto, también corresponden a las posiciones de los átomos de oxígeno. Esto sugiere que, en general, en las imágenes tomadas sobre la superestructura  $O(2 \times 2)/Ru(0001)$  se puede asociar el centro de las depresiones a la posición de los átomos de oxígeno, aunque hay que señalar que en la imagen del panel C de la figura 2.7 las depresiones son circulares mientras que en las imágenes de la figura 2.8 son triangulares. Este fenómeno se estudia más adelante, en el apartado 2.4.2.

Por otra parte, una vez identificadas las posiciones de los átomos de oxígeno en las imágenes de la superestructura  $O(2 \times 2)/Ru(0001)$ , estas imágenes se pueden aprovechar para comprobar los resultados de las simulaciones. En el panel A de la figura 2.9 se muestra una imagen simulada sobre la superestructura  $O(2 \times 2)/Ru(0001)$  usando la punta terminada en tungsteno. En esta imagen los puntos de colores indican las posiciones atómicas siguiendo el código usado en la figura 2.6: Verde para los átomos de oxígeno, amarillo para los átomos de rutenio coordinados con un átomo de oxígeno y gris para los átomos de rutenio sin coordinar con oxígeno. La imagen simulada presenta depresiones centradas en las posiciones de los átomos de oxígeno, lo que es consistente con el resultado del análisis experimental anterior. En el panel D se muestra una imagen experimental tomada sobre esta superestructura.

El acuerdo entre experimento y simulación en el caso de la superestructura  $O(2 \times 2)/Ru(0001)$  justifica la utilización de estas simulaciones para el estudio de las superestructuras con mayor recubrimiento de oxígeno. En el panel B de la figura 2.9 se muestra una imagen simulada sobre la superestructura  $O(2 \times 1)/Ru(0001)$  usando también la punta terminada en tungsteno. Los puntos de colores indican las posiciones atómicas siguiendo el código de la figura 2.6. En este caso se usa el amarillo para los átomos de rutenio coordinados con dos átomos de oxígeno y el gris para los átomos de rutenio coordinados con un átomo de oxígeno. La imagen simulada presenta franjas oscuras a lo largo de las líneas de átomos de oxígeno aunque ligeramente desplazadas hacia los átomos de rutenio de coordinación 2. Este desplazamiento es lógico, ya que la transferencia de carga que atenúa la resonancia de superficie de los átomos de rutenio coordinados con oxígeno debe afectar principalmente a los átomos con mayor número de coordinación. En el panel E se muestra una imagen experimental tomada sobre esta superestructura. En el panel C se muestra una imagen simulada sobre la superestructura  $O(1 \times 1)/Ru(0001)$  usando también la punta terminada en tungsteno. Al igual que en los paneles A y



**Figura 2.9:** Imágenes simuladas (paneles A, B y C) y experimentales (paneles D y E) sobre los sistemas  $O(2\times 2)/Ru(0001)$  (paneles A y D),  $O(2\times 1)/Ru(0001)$  (paneles B y E) y  $O(1\times 1)/Ru(0001)$  (panel C). D:  $4\times 4\text{ nm}^2$ ,  $V = -0.4\text{ V}$ ,  $I = 5\text{ nA}$  E:  $4\times 4\text{ nm}^2$ ,  $V = -0.07\text{ V}$ ,  $I = 0.1\text{ nA}$  Tamaño de las imágenes simuladas:  $2.7\times 4\text{ nm}^2$ . Resistencia de gap usada en las tres simulaciones:  $1\text{ G}\Omega$ . Los puntos de colores indican las posiciones atómicas siguiendo el código de la figura 2.6: Verde para los átomos de oxígeno y amarillo-gris para los átomos de rutenio de la capa superficial.

B, los puntos de colores indican las posiciones atómicas siguiendo el código de la figura 2.6. En este caso se usa el amarillo para todos los átomos de rutenio ya que todos ellos están coordinados con el mismo número de átomos de oxígeno (tres). Esta imagen simulada presenta protrusiones en las posiciones de los átomos de oxígeno, lo que supone una inversión de contraste con respecto a las imágenes anteriores. La inversión de contraste se puede explicar por el alto número de coordinación que presentan los átomos de rutenio en esta superestructura. Al estar todos los átomos de rutenio coordinados con tres átomos de oxígeno, la transferencia de carga debe ser tan pronunciada que elimina por completo la resonancia de superficie localizada sobre éstos. En estas condiciones la corriente túnel de estabilización deja de estar dominada por la resonancia de superficie, y los átomos de oxígeno pasan a ser detectados como protrusiones porque sobresalen geométricamente de la superficie.

### 2.4.2. Influencia de los parámetros de túnel

Para estudiar la influencia de los parámetros de túnel en las imágenes con resolución atómica de la superestructura  $O(2 \times 2)/Ru(0001)$  se tomaron series de imágenes dobles, guardando tanto la imagen formada por los barridos en sentido  $+x$  (canal de ida) como la imagen formada simultáneamente por los barridos en sentido  $-x$  (canal de vuelta). Al tomar las series se variaron sistemáticamente los parámetros de túnel entre una imagen y la siguiente en uno de los canales pero se mantuvieron los mismos parámetros de túnel en el otro canal (canal de referencia). De esta manera, variaciones en el aspecto de las imágenes del canal de referencia alertarían de posibles cambios en la punta del STM. En la figura 2.10 se muestran tres imágenes dobles pertenecientes a una de estas series. Los paneles superiores (A,B,C) corresponden al canal de ida y los inferiores (D,E,F) al canal de vuelta que, en este caso, se usó como canal de referencia. Las imágenes del canal de referencia se tomaron con el voltaje de muestra fijo en  $-30$  mV y la corriente túnel de estabilización fija en  $1$  nA. Estas tres imágenes son idénticas salvo por una ligera deriva térmica que se puede apreciar en el desplazamiento relativo del defecto triangular presente en todas ellas. Esto indica que no se produjeron cambios en la punta del STM durante el experimento. Las imágenes del canal de ida se tomaron con el voltaje de muestra fijo en  $-30$  mV y la corriente túnel de estabilización variable. Estas tres imágenes presentan la red hexagonal de depresiones correspondiente a la red de átomos de oxígeno y muestran que la forma de las depresiones varía con la corriente túnel. En la imagen del panel A, tomada con  $1$  nA, la forma de las depresiones es circular. A medida que aumenta la corriente túnel las depresiones adquieren progresivamente una forma triangular hasta que, al llegar a  $7$  nA (panel B), las depresiones son completamente triangulares. Con  $11$  nA (panel C) las depresiones triangulares aparecen interconectadas, lo



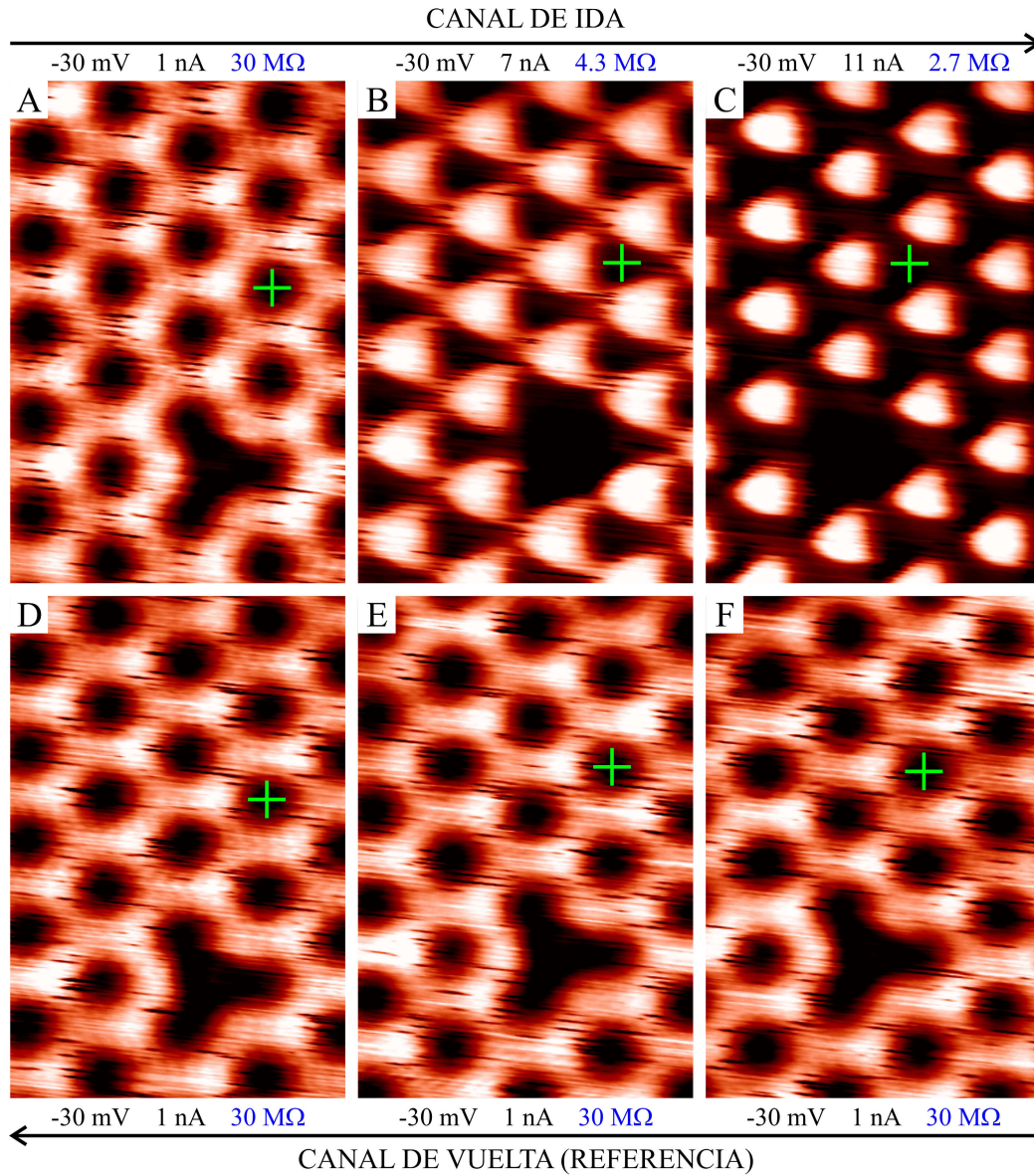


Figura 2.10: Imágenes STM tomadas sobre  $O(2 \times 2)/Ru(0001)$ . Paneles superiores (A,B,C): Imágenes del canal de ida. Paneles inferiores (D,E,F): Imágenes correspondientes del canal de vuelta (referencia). Tamaño de las imágenes:  $2 \times 3 \text{ nm}^2$ . El voltaje de muestra, la corriente túnel de estabilización y la resistencia de gap se muestran junto a cada imagen. Las cruces verdes indican las posiciones de los átomos de oxígeno sobre la superficie.

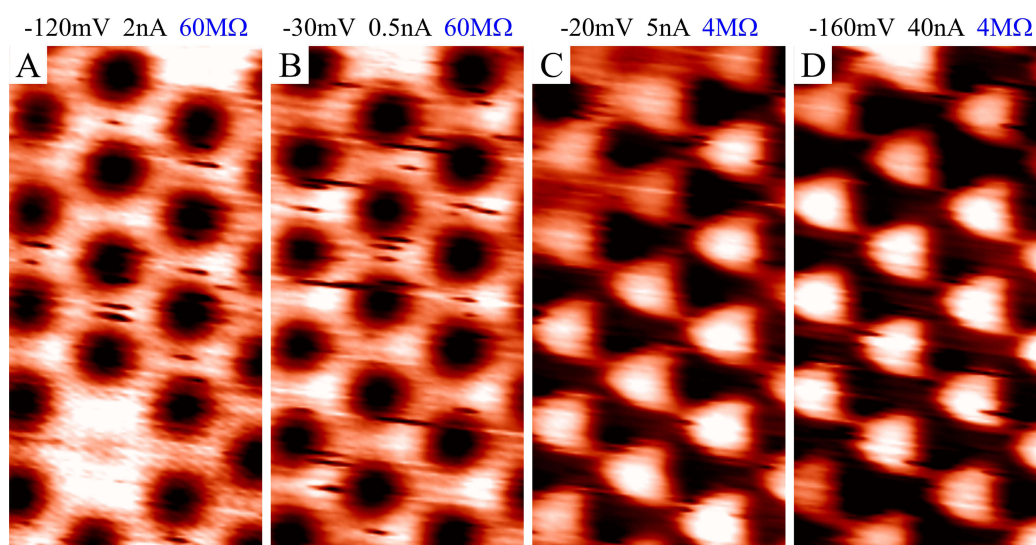


Figura 2.11: Imágenes STM tomadas sobre O(2×2)/Ru(0001). Tamaño de las imágenes:  $1.5 \times 3 \text{ nm}^2$ . El voltaje de muestra, la corriente túnel de estabilización y la resistencia de gap se muestran junto a cada imagen.

que produce la sensación visual de una inversión de contraste. En realidad no hay tal inversión de contraste. Los centros de las depresiones se corresponden en todas las imágenes y corresponden también a las posiciones de los átomos de oxígeno sobre la superficie, como se demostró en el apartado 2.4.1. Estas posiciones se marcan con cruces verdes en las imágenes.

Para determinar la importancia relativa de los distintos parámetros de túnel en el efecto observado se tomaron otras series similares a la que se muestra en la figura 2.10 variando tanto la corriente túnel de estabilización como el voltaje de muestra. El resultado de este estudio se resume en la figura 2.11. En los paneles A y B de esta figura se muestran dos imágenes tomadas con distintos voltaje de muestra y corriente túnel de estabilización pero con la misma resistencia de gap<sup>1</sup>:  $60 \text{ M}\Omega$ . A pesar del cambio en un factor 4 de voltaje y corriente las imágenes son muy parecidas entre sí, presentando ambas depresiones circulares. En los paneles C y D se muestran otras dos imágenes tomadas con diferentes voltaje y corriente pero con la misma resistencia de gap, en este caso  $4 \text{ M}\Omega$ . Al igual que en el caso anterior, pese al gran cambio en voltaje y corriente, las imágenes son muy parecidas entre sí, aunque en este caso presentan depresiones triangulares. En general, en el rango de voltaje de  $-0.2$  a  $0.2 \text{ V}$ , las imágenes tomadas con distintos voltaje de muestra y corriente túnel de estabilización pero con la misma resistencia de gap

<sup>1</sup>La resistencia de gap se define como el cociente entre el voltaje de muestra y la corriente túnel de estabilización.

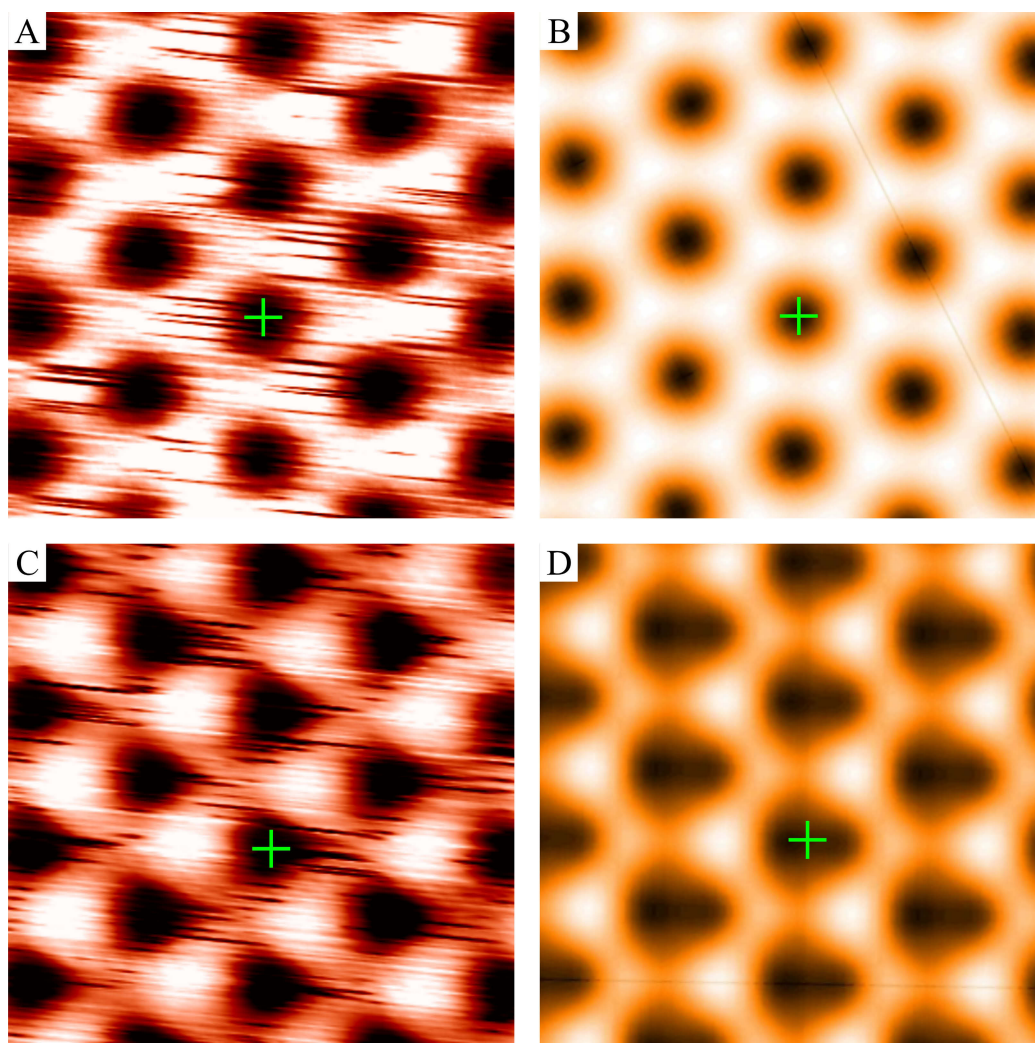


Figura 2.12: Imágenes STM experimentales (paneles A y C) y simuladas (paneles B y D) sobre  $\text{O}(2\times 2)/\text{Ru}(0001)$ . Tamaño de las imágenes:  $2\times 2\text{ nm}^2$ . A:  $300\text{ M}\Omega$ . B:  $1\text{ G}\Omega$ . C:  $6\text{ M}\Omega$ . D:  $100\text{ M}\Omega$ . La corrugación máxima es  $0.05\text{ nm}$  en todos los casos. Las cruces verdes indican las posiciones de los átomos de oxígeno sobre la superficie.



presentan un aspecto similar. Puesto que la resistencia de gap está relacionada con la distancia punta-muestra<sup>2</sup>, se puede concluir que el cambio en la forma de las depresiones está gobernado por esta distancia. Cuando la distancia punta-muestra (o la resistencia de gap) es relativamente grande las imágenes presentan depresiones circulares pero, a medida que se reduce la distancia punta-muestra (o la resistencia de gap), las depresiones adquieren progresivamente una forma triangular.

Para buscar el origen de este efecto se realizaron simulaciones sobre esta superestructura variando los parámetros de túnel (usando la punta terminada en tungsteno). En la figura 2.12 se muestran dos imágenes experimentales medidas con 300 M $\Omega$  y 6 M $\Omega$  (paneles A y C respectivamente) y dos imágenes simuladas con 1 G $\Omega$  y 100 M $\Omega$  (paneles B y D respectivamente). Las imágenes simuladas reproducen el cambio en la forma de las depresiones al variar la distancia punta-muestra, aunque hay diferencias entre los valores de resistencia de gap experimentales y simulados. En el caso de distancia punta-muestra relativamente grande (paneles A y B) la diferencia entre estos valores es de un factor 3 mientras que, en el caso de distancia punta-muestra menor (paneles C y D), la diferencia aumenta a un factor 20. Esta gran diferencia en parte está impuesta por el rango de validez de las simulaciones que, al no tener en cuenta la interacción punta muestra, permiten alcanzar una resistencia de gap mínima del orden de 100 M $\Omega$  (valor utilizado en la imagen del panel D).

Por otra parte las simulaciones permiten explicar el cambio observado en la forma de las depresiones. Cuando la distancia punta-muestra es relativamente grande la mayor parte de la corriente túnel de estabilización proviene de orbitales  $p_z$ , pues son los que más penetran en el vacío. Estos orbitales presentan simetría de rotación en torno al eje  $z$ , de modo que dan lugar a formas circulares en las imágenes. A medida que se reduce la distancia punta-muestra aumenta la contribución de orbitales con hibridación  $s-p_{xy}$ . Éstos presentan tres lóbulos en el plano de superficie y, por lo tanto, dan lugar a formas triangulares en las imágenes.

### 2.4.3. Influencia de la terminación química de la punta

Para estudiar la influencia de la terminación química de la punta se realizaron simulaciones sobre la superestructura O(2 $\times$ 2)/Ru(0001) usando, además de la punta terminada en tungsteno, la punta terminada en oxígeno. En los paneles B y D de la figura 2.13 se muestran los mapas de LDOS sobre el plano de superficie calculados para cada una de estas puntas respectivamente. La punta terminada en tungsteno presenta LDOS máxima en su vértice mientras que la punta terminada en oxígeno presenta un mínimo local en el vértice y un lóbulo de aproximada-

<sup>2</sup>Esto sale de la ecuación 2.15 asumiendo que la DOS de la muestra es constante en el rango de energía  $eV$ .

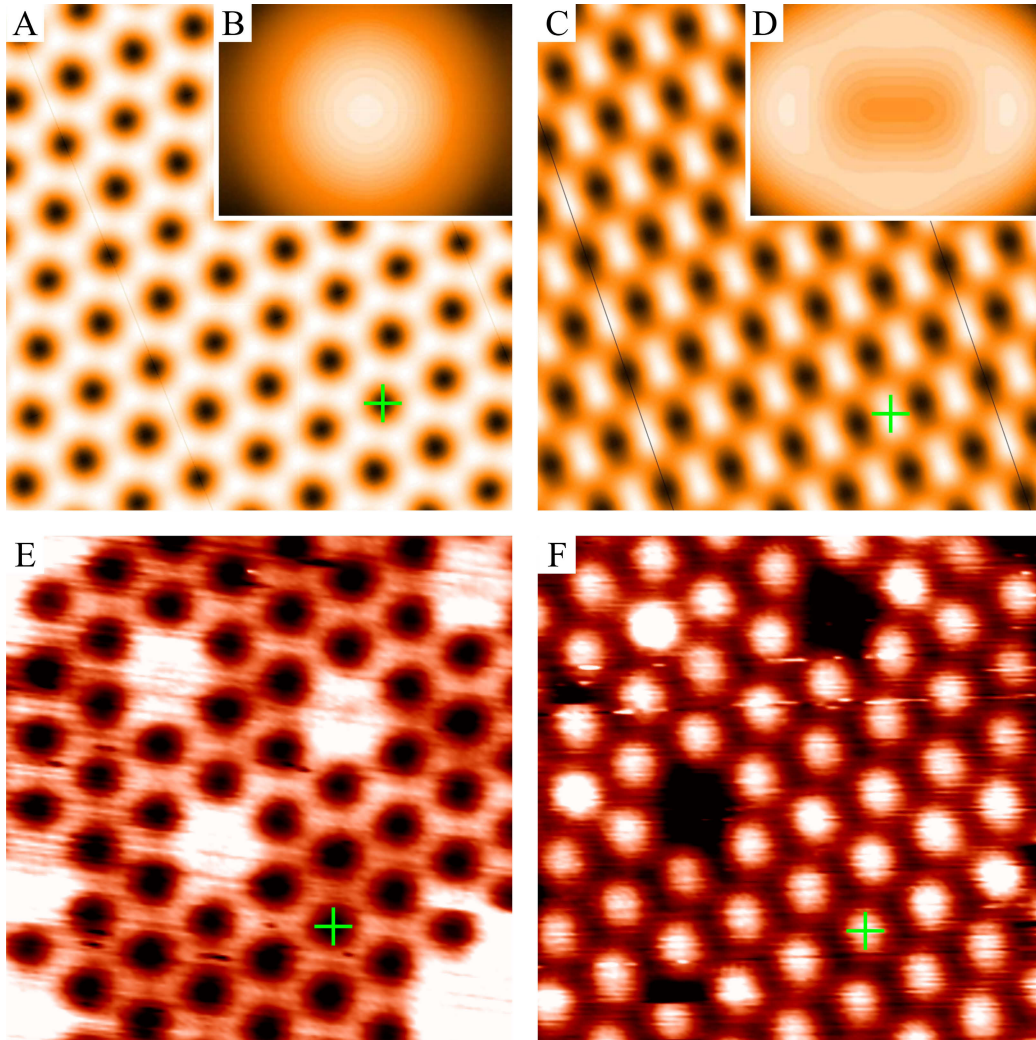


Figura 2.13: Imágenes simuladas y experimentales tomadas sobre  $O(2\times 2)/Ru(0001)$  con diferentes puntas. A: Imagen simulada usando una punta terminada en tungsteno. B: Mapa de LDOS sobre el plano  $xy$  de la punta terminada en tungsteno. C: Imagen simulada usando una punta terminada en oxígeno. D: Mapa de LDOS sobre el plano  $xy$  de la punta terminada en oxígeno. E: Imagen experimental de contraste normal. F: Imagen experimental de contraste invertido. Tamaño de las imágenes:  $4\times 4\text{ nm}^2$ . Tamaño de los mapas de LDOS:  $0.7\times 0.5\text{ nm}^2$ . El centro de los mapas de LDOS corresponde al vértice de la punta. Las cruces verdes indican las posiciones de los átomos de oxígeno sobre la superficie.

mente 0.45 nm de radio promedio alrededor de éste. En el panel C se muestra la imagen simulada usando la punta terminada en oxígeno. Esta imagen presenta protrusiones en las posiciones de los átomos de oxígeno, lo que supone una inversión de contraste con respecto al caso de la punta terminada en tungsteno (panel A). Esta inversión de contraste se debe a la forma peculiar de la LDOS de la punta terminada en oxígeno. Cuando esta punta se sitúa sobre un átomo de oxígeno de la superficie se maximiza la corriente túnel que fluye entre los átomos de rutenio sin coordinar con oxígeno vecinos y el lóbulo de máxima LDOS de la punta.

En algunas ocasiones, durante los experimentos de STM sobre la superestructura  $O(2\times 2)/Ru(0001)$ , se producen alteraciones en la punta que dan lugar a una inversión de contraste en las imágenes experimentales. En los paneles E y F de la figura 2.13 se muestran dos imágenes experimentales tomadas antes y después de una de estas alteraciones en la punta. La imagen del panel E presenta el contraste normal mientras que la imagen del panel F, tomada tras la alteración, presenta contraste invertido. En estas imágenes la inversión de contraste se puede apreciar por los defectos de la red  $2\times 2$ . Los resultados de las simulaciones mostrados en los paneles A y C sugieren que la alteración en la punta podría ser la adsorción de un átomo de oxígeno en su vértice. Es interesante señalar que en todas las alteraciones observadas en los experimentos la punta pasaba del estado de contraste normal al estado de contraste invertido. No se observó ninguna alteración inversa que devolviera el estado de contraste normal. Este estado se recuperaba únicamente preparando de nuevo la punta por bombardeo con iones  $Ar^+$ , como se describe en el apartado 2.3.1.

## 2.5. Conclusiones

En este capítulo se estudian las superestructuras  $2\times 2$ ,  $2\times 1$  y  $1\times 1$  de oxígeno adsorbido sobre la superficie  $Ru(0001)$  con el fin de contribuir a la interpretación de las imágenes STM con resolución atómica tomadas sobre las superficies de óxidos metálicos.

En el apartado 2.4.1 se identifican las posiciones atómicas en las imágenes STM tomadas sobre la superestructura  $O(2\times 2)/Ru(0001)$  siguiendo dos métodos diferentes: Por un lado se realizan medidas de espectroscopía túnel para determinar la estructura electrónica local y se utilizan imágenes de alta resolución con bajo recubrimiento de oxígeno para determinar el registro entre la superestructura y la red atómica del substrato. Por otro lado se recurre a las simulaciones STM usando la punta terminada en tungsteno. Los dos métodos conducen al mismo resultado: Los átomos de oxígeno se detectan como depresiones en las imágenes porque, debido a su carácter electronegativo, eliminan la resonancia de superficie de los átomos de rutenio con los que se coordinan. Por otra parte, el acuerdo

entre los dos métodos verifica la validez de las simulaciones, y éstas permiten identificar las posiciones atómicas en las superestructuras  $O(2 \times 1)/Ru(0001)$  y  $O(1 \times 1)/Ru(0001)$ . Las simulaciones predicen una inversión de contraste en la superestructura  $1 \times 1$  con respecto a las otras dos debida al alto número de coordinación con oxígeno de los átomos de rutenio en esta superestructura.

En el apartado 2.4.2 se estudia la influencia de los parámetros de túnel en las imágenes tomadas sobre la superestructura  $O(2 \times 2)/Ru(0001)$ . Los resultados de este estudio indican que el parámetro más influyente en el aspecto de las imágenes (en el rango de voltaje de muestra de  $\pm 0.2$  V) es la resistencia de gap, que está relacionada con la distancia punta-muestra. La distancia punta-muestra afecta principalmente a la forma aparente de los átomos de oxígeno: Éstos se detectan como depresiones circulares cuando la distancia punta-muestra es relativamente grande, y como depresiones triangulares para distancias punta-muestra menores. Las simulaciones STM reproducen este cambio de forma e indican que su origen es el carácter de los orbitales que participan en el proceso de túnel en cada caso. Este efecto llega a ser tan pronunciado en algunas ocasiones que provoca la sensación visual de una inversión de contraste (panel C de la figura 2.10).

En el apartado 2.4.3 se estudia la influencia de la terminación química de la punta en las imágenes tomadas sobre la superestructura  $O(2 \times 2)/Ru(0001)$ . Las simulaciones realizadas substituyendo el último átomo de tungsteno de la punta por un átomo de oxígeno predicen una inversión de contraste en las imágenes. En este caso la inversión de contraste se debe a la forma peculiar de la LDOS de la punta terminada en oxígeno. Experimentalmente se observan inversiones de contraste en las imágenes tras alteraciones en la punta que podrían ser la adsorción de un átomo de oxígeno en su vértice.

Todos estos resultados sugieren que, en el caso general de las superficies de óxidos metálicos, la correcta identificación de los átomos de oxígeno en las imágenes STM requiere la comparación de las imágenes experimentales con simulaciones realizadas específicamente para el sistema que se está estudiando. Las imágenes experimentales deben abarcar un amplio rango de parámetros de túnel y las simulaciones deben tener en cuenta la estructura y composición química de la punta. También es conveniente preparar la punta de manera reproducible antes de cada experimento para intentar tener el mismo punto de partida en todos ellos.

## Capítulo 3

# Efectos cuánticos asociados al tamaño en películas metálicas nanométricas

### 3.1. Introducción

Las propiedades de los sólidos están dictadas por su estructura electrónica, que a su vez viene determinada por la distribución espacial y especie química de los átomos que los componen. En el límite macroscópico la estructura electrónica es independiente del tamaño del sistema pero, por debajo de un cierto tamaño crítico, ésta empieza a cambiar como consecuencia del confinamiento electrónico. El tamaño crítico se puede asociar a la longitud de coherencia de los electrones, aunque los cambios en la estructura electrónica son realmente apreciables cuando el tamaño del sistema, además de ser inferior a la longitud de coherencia, es comparable con la longitud de onda de los electrones. Debido a los cambios en la estructura electrónica, la reducción de tamaño por debajo del límite macroscópico conlleva importantes cambios en las propiedades de los sistemas. Este efecto fue predicho por Sandomirskii en 1967 [50].

En principio la reducción de tamaño se puede producir en 1, 2 ó 3 dimensiones dando lugar a películas 2D, hilos 1D o puntos 0D respectivamente. En esta memoria se centra la atención el caso de las películas 2D.

En la práctica las películas 2D se obtienen creciendo un material sobre un sustrato de otro material distinto, y la morfología de éstas depende del balance de diversas energías. Para abordar el problema general del crecimiento de un material sobre otro (sustrato) se suele diferenciar entre 3 modos básicos de crecimiento: El modo Frank - Van der Merwe (o modo 2D) en el que el material depositado crece capa a capa cubriendo toda la superficie del sustrato, el modo



Volmer-Weber (o modo 3D) en el que el material depositado crece en forma de islas tridimensionales separadas por regiones del sustrato sin cubrir y el modo Stranski-Krastanov (SK) en el que el material depositado crece capa a capa hasta alcanzar un cierto grosor y, a partir de ahí, el resto crece en forma de islas tridimensionales. En principio, en equilibrio termodinámico el modo de crecimiento que adopta el sistema es el que minimiza las energías libres de superficie e interfase del material depositado y el sustrato. Cuando la energía de superficie del sustrato es mayor que la suma de la energía de superficie del material depositado y la energía de la interfase, el material depositado crece cubriendo toda la superficie del sustrato hasta completar una capa atómica. Entonces, si este balance energético se mantiene indefinidamente el modo de crecimiento es tipo 2D, y si el balance energético se invierte a partir de un cierto grosor el modo de crecimiento es tipo SK. Finalmente, si la energía de superficie del sustrato es menor que la suma de las otras dos desde un principio el modo de crecimiento es tipo 3D. También hay que tener en cuenta que en todo este balance energético puede haber una importante contribución derivada de la diferencia de parámetro de red entre el material depositado y el sustrato. Debido a esta diferencia, los átomos del material depositado están desplazados con respecto a sus posiciones relativas de equilibrio en volumen y esto conlleva una cierta energía elástica. En general el desplazamiento, y por tanto la energía elástica, se van relajando a medida que aumenta la distancia al sustrato, lo que en principio debería favorecer los modos de crecimiento 3D y SK frente al modo 2D. Desde este punto de vista, en equilibrio termodinámico, la obtención de películas atómicamente planas de un cierto material sobre un sustrato de otro material distinto debería ser relativamente difícil.

Ahora bien, los procesos de crecimiento reales se dan necesariamente fuera del equilibrio termodinámico y están dominados por los procesos atómicos concretos que tienen lugar en la superficie, como la difusión superficial, difusión a lo largo de los escalones o difusión entre capas. Las frecuencias de suceso de los procesos de difusión (coeficientes de difusión) dependen fuertemente de la temperatura y, en la mayoría de los casos, siguen una ley exponencial [51]:

$$\delta \propto \nu_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right) \quad (3.1)$$

Donde  $\delta$  es el coeficiente de difusión,  $\nu_0$  es un parámetro conocido como la frecuencia de intento,  $E_a$  es la energía de activación del proceso y  $T$  es la temperatura de la superficie. De la ecuación 3.1 resulta que, por debajo de una cierta temperatura, el coeficiente de difusión superficial se vuelve lo suficientemente pequeño como para que los átomos del material depositado (adátomos) se queden en sus posiciones de adsorción originales o cerca de ellas durante todo el proceso de crecimiento. En estas condiciones el crecimiento se produce capa a capa y el resultado es una película atómicamente plana, incluso aunque la configuración que

daría un mínimo absoluto de energía al sistema (que es la configuración que se habría obtenido mediante un hipotético crecimiento en equilibrio termodinámico) fuera tipo 3D o SK. En este caso el sistema se encuentra en un mínimo local de energía y, por lo tanto, en equilibrio meta-estable.

Para abordar el problema de la estabilidad de estas películas meta-estables se puede recurrir a la teoría de la transición rugosa, introducida por Burton y Cabrera en 1949 [52]. Burton y Cabrera estudiaron teóricamente la rugosidad de una superficie atómicamente plana ideal en equilibrio con su vapor en función de la temperatura y llegaron a la conclusión de que, por debajo de una cierta temperatura crítica, la superficie se mantiene atómicamente plana. Al alcanzar la temperatura crítica comienza la formación de pares adátomo-vacante y la superficie se vuelve rugosa. Esta transición de fase se conoce como la transición rugosa y las primeras evidencias experimentales de su existencia llegaron a principios de los años 80 [53, 54]. Hay que tener en cuenta que, si bien la teoría de Burton y Cabrera se desarrolló para una superficie en equilibrio con su vapor, ésta es aplicable a una superficie en UHV siempre que la presión de vapor de la superficie en cuestión sea inferior a la presión de trabajo en el sistema UHV. Esta condición se cumple con creces para la mayoría de los metales, entre ellos el plomo. Desde este punto de vista, una película atómicamente plana meta-estable obtenida mediante crecimiento a baja temperatura permanecerá atómicamente plana mientras no se alcance su temperatura de transición rugosa ( $T_R$ ). Al alcanzar dicha temperatura comenzará la formación de pares adátomo-vacante, la película se romperá y el sistema evolucionará hacia un nuevo mínimo de energía, que puede ser otro mínimo local o bien el mínimo absoluto.

Así pues, el crecimiento a baja temperatura abre la posibilidad de obtener películas atómicamente planas de un cierto material sobre un sustrato de otro material distinto, y estas películas en principio deben mantenerse atómicamente planas mientras su temperatura se mantenga por debajo de  $T_R$ . Por otra parte, como se comentó al principio de este capítulo, siempre que el grosor de la película sea inferior a la longitud de coherencia de los electrones se produce el confinamiento de éstos. El confinamiento electrónico modifica la estructura electrónica de la película y, por lo tanto, puede afectar a todas sus propiedades, incluida la  $T_R$ . Para introducir el confinamiento electrónico en las películas 2D partiendo de la estructura electrónica original del límite macroscópico se suele utilizar el modelo de acumulación de fase:

$$2k_{\perp}^n D + \phi_s + \phi_v = 2\pi n \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (3.2)$$

Donde  $k_{\perp}$  es el momento de los electrones en la dirección normal a la superficie,  $D$  es el grosor de la película y  $\phi_s$  y  $\phi_v$  son los cambios de fase de los electrones en las interfases película-sustrato y película-vacío respectivamente. Debido al confina-

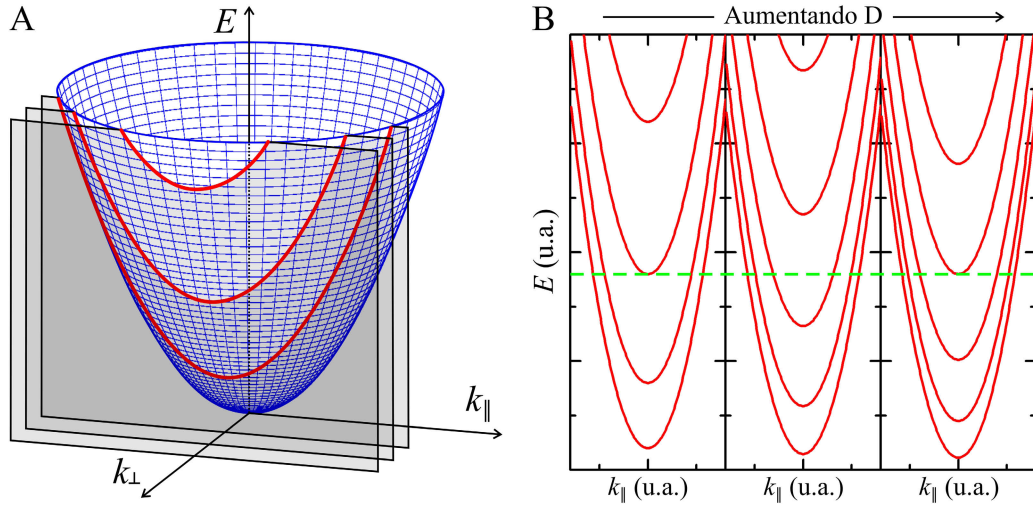


Figura 3.1: Esquema de la formación de las sub-bandas de QWS (panel A) y su evolución al aumentar el grosor de la película (panel B) en el caso de un gas de electrones libres.

miento electrónico, de entre todos los estados que forman las bandas originales del material de la película en el límite macroscópico, únicamente los que cumplen la ecuación 3.2 están permitidos en la película. Estos estados, conocidos como los estados de pozo cuántico (Quantum Well States, QWS), forman un conjunto de sub-bandas caracterizadas por los valores discretos de momento en la dirección normal a la superficie  $k_{\perp}^n$ . La energía de los fondos de sub-banda de los QWS viene dada por la relación de dispersión de las bandas originales. Suponiendo que esta dispersión es positiva, a medida que aumenta el grosor de la película los fondos de sub-banda se van desplazando a menor energía. Las sub-bandas con fondo por debajo del nivel de Fermi se van ocupando gradualmente y cada vez que una nueva sub-banda cruza el nivel de Fermi ésta se empieza a ocupar haciendo que el sistema entre en un nuevo ciclo similar al anterior. Todo este proceso se muestra esquemáticamente en la figura 3.1 para el caso de un gas de electrones libres. En este caso la estructura de bandas del límite macroscópico se compone de una única banda con dispersión parabólica en las tres dimensiones. Esta banda se representa en el panel A de la figura 3.1 como un paraboloide azul, donde el momento en las dos dimensiones correspondientes al plano de la superficie se agrupa en un único eje llamado  $k_{\parallel}$ , el eje  $k_{\perp}$  corresponde al momento en la dimensión normal a la superficie y el eje  $E$  corresponde a la energía. En este espacio los valores discretos  $k_{\perp}^n$  que cumplen la ecuación 3.2 definen una serie de planos normales al eje  $k_{\perp}$ . Los cortes de estos planos con el paraboloide, que se marcan en rojo en la figura, son las sub-bandas de QWS. En el panel B se muestran tres pasos de la evolución de estas sub-bandas al aumentar el grosor de la película. En el primer paso la tercera

sub-banda tiene su fondo al nivel de Fermi, indicado mediante una línea verde discontinua en la figura. Las únicas sub-bandas ocupadas en este punto son la primera y la segunda. En el segundo paso los fondos de sub-banda se han desplazado a menor energía, de modo que la ocupación de las sub-bandas primera, segunda y tercera ha ido aumentando gradualmente. En el tercer paso el desplazamiento en energía ha continuado y el fondo de la cuarta sub-banda ha alcanzado el nivel de Fermi. A partir de este punto, continuando con el aumento de grosor comenzaría la ocupación de la cuarta sub-banda y el sistema entraría en un nuevo ciclo similar al anterior.

Desde este punto de vista, la estructura electrónica debe variar con el grosor de la película siguiendo los ciclos de ocupación de las sub-bandas de QWS, y esta variación en principio se debe transmitir a las propiedades del sistema. El periodo de ocupación de las sub-bandas de QWS se obtiene de la ecuación 3.2 imponiendo  $k_{\perp} = k_F$  para dos valores de  $n$  consecutivos:

$$\Delta D = \frac{\pi}{k_F} = \frac{\lambda_F}{2} \quad (3.3)$$

Donde  $k_F$  y  $\lambda_F$  son el vector de onda y la longitud de onda de los electrones al nivel de Fermi respectivamente. Asumiendo que las propiedades del sistema oscilan con este mismo periodo al cambiar el grosor de la película se obtiene la siguiente forma funcional para ellas:

$$f(D) \propto \cos(2k_F D + \theta) \quad (3.4)$$

Donde  $\theta$  es un término de corrección de fase que, en principio, depende de la propiedad en cuestión y de factores externos como la estructura de las interfaces película-substrato y película-vacío. Para hacer hincapié en que el grosor de la película sólo puede tomar una serie de valores discretos correspondientes al número de capas atómicas que la componen, la función 3.4 se suele escribir así:

$$f(N) \propto \cos(2k_F d N + \theta) \quad (3.5)$$

Donde  $N$  es el número de capas atómicas de la película y  $d$  es la distancia entre planos atómicos del material de la película en volumen. Este tipo de aproximación se suele usar incluyendo un término de amortiguación en las oscilaciones para tener en cuenta que, a medida que aumenta el número total de sub-bandas de QWS con fondo por debajo del nivel de Fermi, los efectos derivados del cruce de nuevas sub-bandas deben hacerse más pequeños [55–57]. El término de amortiguación no se incluye en la función 3.5 porque no es necesario para reproducir los resultados que se presentan en este capítulo.

Las oscilaciones en las propiedades físicas de estos sistemas al variar el grosor de la película se conocen como efectos cuánticos asociados al tamaño (Quantum

Size Effects, QSE). Los QSE se han predicho teóricamente y medido experimentalmente en diferentes sistemas y en un gran número de propiedades como la resistividad eléctrica [50, 58, 59], el coeficiente Hall [60], la temperatura de transición superconductora [61, 62], la función de trabajo [55, 63, 64], la reactividad química [65] o la energía de activación para la difusión superficial [66]. Otra propiedad sensible a los QSE es la densidad de estados fuera de la película. Desde el punto de vista teórico esto se ha visto en cálculos realizados sobre películas metálicas aisladas en general [63] y sobre películas de plomo también aisladas [67]. Desde el punto de vista experimental, en medidas de difracción de átomos de He [68] y STM [69] se han observado oscilaciones en la altura aparente de escalón entre diferentes grosores de películas de plomo crecidas sobre Cu(111) y Si(111) respectivamente. Las oscilaciones observadas en ambos casos se pueden asociar a variaciones en la densidad de estados fuera de la película, aunque hay que señalar que las medidas de difracción de átomos de He son sensibles a los estados ocupados [68], mientras que las medidas de STM, dadas las condiciones de túnel empleadas, son sensibles a los estados vacíos [69]. En cualquier caso todas estas oscilaciones son un efecto cuántico asociado al tamaño.

Otra propiedad que también es sensible a los QSE es la energía total del sistema. Desde el punto de vista teórico esto se ha visto en cálculos realizados sobre películas de plomo aisladas [55, 70] y en películas de plomo sobre un sustrato de Cu(111) [71]. Desde el punto de vista experimental, hay medidas realizadas con diferentes técnicas sobre películas de plomo crecidas sobre Cu(111) y Si(111) que indican que la estabilidad térmica relativa oscila con el grosor de la película. Esto se ha visto concretamente en medidas de difracción de átomos de He [72], STM [73] y fotoemisión resuelta en ángulo [74] sobre el sustrato de cobre y en medidas de difracción de rayos X de superficie [57], fotoemisión resuelta en ángulo [56] y STM [75] sobre el sustrato de silicio. Estas oscilaciones en la estabilidad térmica relativa de los diferentes grosores se pueden asociar a variaciones en la energía total del sistema, que depende de la posición en energía de las subbandas de QWS.

Ahora bien, en lo que se refiere a las películas de plomo, las únicas medidas explícitas de la  $T_R$  en función del grosor de la película son las realizadas en la referencia [56] mediante fotoemisión resuelta en ángulo sobre el sustrato de silicio. Los datos de las otras referencias citadas son datos de la presencia o ausencia de determinados grosores en determinadas circunstancias, o de los porcentajes de área de la muestra cubierta por ellos, pero no son medidas explícitas de la  $T_R$  en función del grosor. En esta memoria hemos estudiado películas de plomo de diferentes grosores crecidas a baja temperatura sobre los sustratos Cu(111) y Si(111). Sobre estos sistemas hemos realizado experimentos de STM de temperatura variable para determinar la  $T_R$  en función del grosor de la película y también hemos realizado medidas STM de la altura aparente de los diferentes grosores con sensi-

bilidad a los estados ocupados. Como se puede comprobar en los artículos citados anteriormente, los sistemas Pb/Cu(111) y Pb/Si(111) son buenos candidatos para la observación de QSE en general. Por otra parte, entre ambos sistemas hay importantes diferencias tanto en la estructura de la interfase película-substrato como en el carácter metálico o semiconductor del substrato, y esto hace posible estudiar la influencia de estos factores en los QSE observados. En el apartado 3.2 se aborda el sistema Pb/Cu(111). En primer lugar se comenta la preparación de las muestras, la geometría y estructura electrónica de las diferentes superficies, y los modos de crecimiento del plomo en función de la temperatura. A continuación se presentan los resultados obtenidos sobre este sistema: En el apartado 3.2.6 se determinan las  $T_R$  de los diferentes grosores, en el apartado 3.2.7 se estudia la evolución temporal a temperatura ambiente de los grosores más estables encontrados y en el apartado 3.2.8 se mide la altura aparente de los diferentes grosores. En el apartado 3.3 se aborda el sistema Pb/Si(111). En este caso se mide la altura aparente de los diferentes grosores (apartado 3.3.5). En el apartado 3.4 se comparan los resultados obtenidos sobre ambos sistemas con datos experimentales y cálculos teóricos sacados de la literatura y se presentan las conclusiones de este capítulo.

## 3.2. Sistema Pb/Cu(111)

### 3.2.1. Preparación de la muestra

La superficie Cu(111) se preparó en UHV mediante ciclos de bombardeo con iones  $\text{Ar}^+$  y calentamiento. Los bombardeos se realizaron con una energía de 1 keV y una corriente sobre la muestra de  $10\mu\text{A}$  durante 5 minutos. Los calentamientos fueron a 900 K durante 3 minutos aproximadamente. Una vez preparada la superficie Cu(111), la muestra se transfirió al STM y se acopló térmicamente con el criostato para poder regular su temperatura. El plomo se depositó in-situ usando un evaporador montado en la campana del STM apuntando hacia la posición de la muestra. De este modo, tanto la deposición del plomo como las medidas STM se realizaron con la muestra acoplada al criostato, lo que permitió mantener su temperatura controlada en todo momento. El evaporador de plomo (y su calibración) se describe en el apartado 1.2. El criostato, el mecanismo de acoplamiento térmico y el sistema de control de temperatura se describen en el apartado 1.4.

### 3.2.2. Las superficies Cu(111) y Pb(111)

El cobre y el plomo son metales de los grupos XI y XIV respectivamente, con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (face centered cubic, fcc). Las superficies fcc(111) presentan una serie de planos atómicos con ordenamiento hexagonal dentro del plano y secuencia de apilamiento entre planos ABCABC<sup>1</sup>. En el panel A de la figura 3.2 se muestra el diagrama de esferas de una superficie fcc(111), donde las esferas grises, verdes y rojas corresponden a los átomos de los planos atómicos primero, segundo y tercero respectivamente. En el caso de la superficie Cu(111) la distancia entre primeros vecinos dentro de los planos atómicos es 0.256 nm y la distancia entre planos atómicos es 0.209 nm. En el caso de la superficie Pb(111) la distancia entre primeros vecinos es 0.350 nm y la distancia entre planos es 0.286 nm. En el panel B de la figura 3.2 se muestran los diagramas de esferas de un plano atómico Cu(111) y otro Pb(111) superpuestos. Los átomos de cobre se representan como esferas grises y los de plomo como círculos blancos. Como se puede ver en este panel, debido a la diferencia en la distancia entre primeros vecinos se produce un patrón Moiré de periodicidad cercana a una  $4\times 4$  con respecto a la red atómica del cobre ( $3\times 3$  con respecto a la red del plomo). Esta periodicidad se marca con un rombo de color azul.

<sup>1</sup>La estructura de las superficies fcc(111) es muy parecida a la estructura de las superficies hcp(0001). La única diferencia entre ambas es la secuencia de apilamiento de los planos atómicos, que en un caso es ABCABC y en el otro ABABAB.

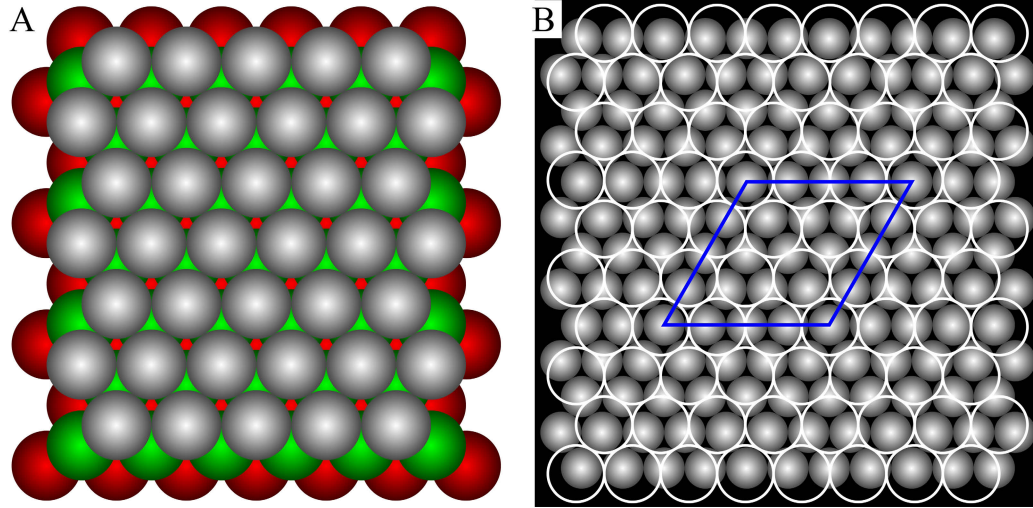


Figura 3.2: A: Diagrama de esferas de una superficie fcc(111). Las esferas grises, verdes y rojas corresponden a los átomos de los planos atómicos primero, segundo y tercero respectivamente. B: Diagramas de esferas de un plano atómico Cu(111) y otro Pb(111) superpuestos. Los átomos de cobre se representan como esferas grises y los de plomo como círculos blancos.

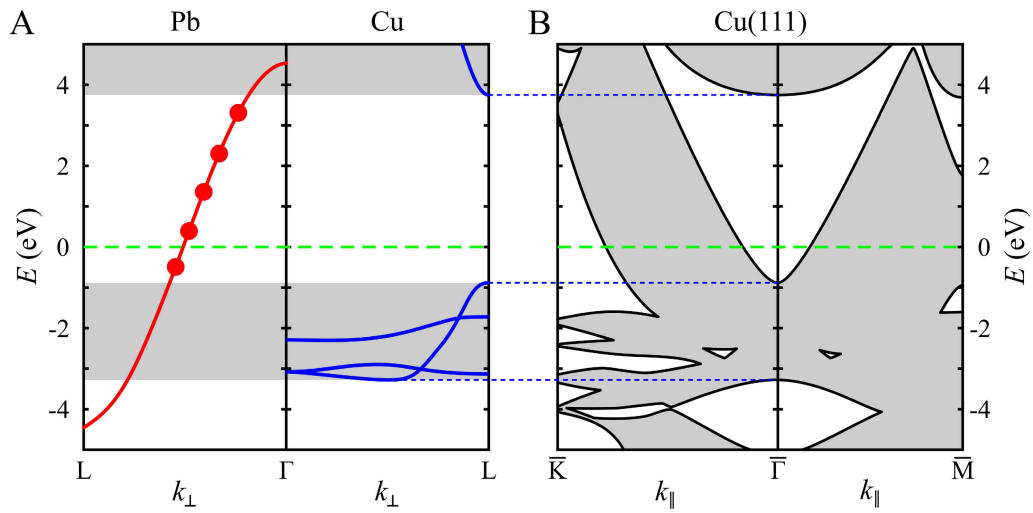


Figura 3.3: A: Diagramas de bandas del plomo y del cobre en volumen a lo largo de la dirección  $\Gamma L$ , normal a la superficie (111). Los puntos rojos simbolizan los fondos de sub-banda QWS. B: Proyección de bandas de volumen del cobre a lo largo de las direcciones de alta simetría de la zona de Brillouin de la superficie (111),  $\bar{\Gamma M}$  y  $\bar{\Gamma K}$ .



### 3.2.3. Estructura electrónica

En el panel A de la figura 3.3 se muestran los diagramas de bandas del plomo y del cobre en volumen a lo largo de la dirección  $\Gamma L$ , normal a la superficie (111). En estos diagramas las bandas del plomo se representan como líneas rojas y las del cobre como líneas azules. La línea verde discontinua marca el nivel de Fermi. Como se puede ver, en el rango de energía de  $-5$  a  $+5$  eV, el plomo presenta una banda sp que cruza el nivel de Fermi [76, 77], mientras que el cobre sólo presenta estados entre  $-3$  eV y  $-1$  eV y por encima de  $+4$  eV aproximadamente (regiones sombreadas en el diagrama) [78]. La zona de energía prohibida que se aprecia en torno al nivel de Fermi en el cobre es direccional (no es absoluta). Esto se puede ver en el panel B, donde se muestra la proyección de bandas de volumen del cobre a lo largo de las direcciones de alta simetría de la zona de Brillouin de la superficie (111),  $\overline{\Gamma M}$  y  $\overline{\Gamma K}$  [79]. En esta proyección las zonas sombreadas representan los estados de volumen y, como se puede ver en ella, la zona prohibida al nivel de Fermi centrada en el punto  $\overline{\Gamma}$  desaparece al aumentar  $k_{\parallel}$ . En cualquier caso, esta zona de energía prohibida provoca el confinamiento electrónico de la banda sp del plomo en el rango de energía de  $-1$  a  $+4$  eV. El confinamiento electrónico hace que la banda sp original se discretice en un conjunto de sub-bandas de QWS caracterizadas por un conjunto de valores discretos de  $k_{\perp}$ . Estos valores de  $k_{\perp}$  son los que cumplen el modelo de acumulación de fase descrito en el apartado 3.1 (ecuación 3.2). Los fondos de sub-banda se representan simbólicamente como puntos rojos en el diagrama de bandas del plomo.

Por otra parte, en el rango de energía donde el confinamiento electrónico es efectivo, la dispersión de la banda sp del plomo se puede considerar parabólica en la dirección normal a la superficie (111) [76, 77, 80]. Esto sugiere que el esquema desarrollado en el apartado 3.1 (figura 3.1) para explicar los QSE partiendo de un gas de electrones libres confinado en una película 2D es aplicable al sistema Pb/Cu(111). Por lo tanto, la aparición de QSE en este sistema es esperable y, en principio, sus propiedades deberían variar con el grosor de la película siguiendo la forma de la función 3.5.

### 3.2.4. Crecimiento del plomo a temperatura ambiente

A temperatura ambiente el plomo crece sobre la superficie Cu(111) en modo Stranski-Krastanov: En primer lugar se forma una película de 1 ML de grosor que cubre toda la superficie y, a continuación, el resto del plomo crece en forma de islas tridimensionales sobre esta película [81, 82]. En el panel A de la figura 3.4 se muestra una imagen STM tomada en una superficie Cu(111) sobre la que se han depositado del orden de 1.5 ML de plomo a temperatura ambiente. En esta imagen se pueden ver varias terrazas separadas por escalones que corren a lo largo del eje

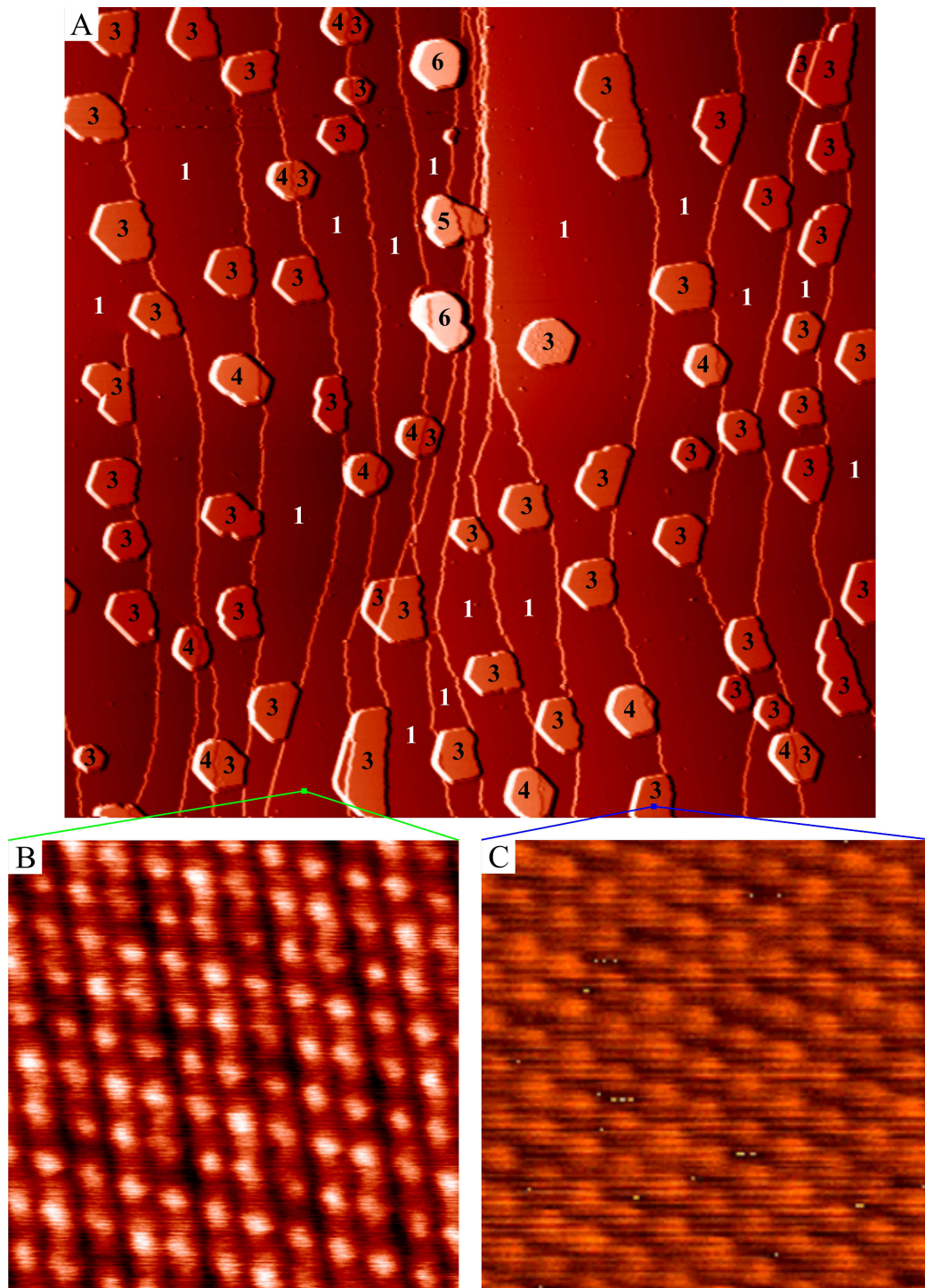


Figura 3.4: Imágenes STM tomadas sobre el sistema Pb/Cu(111) crecido a temperatura ambiente. A: Imagen general. 500 × 500 nm<sup>2</sup>,  $V = -0.5$  V,  $I = 0.1$  nA. Los números sobre la imagen indican el grosor local de plomo en capas atómicas. B: Imagen con resolución atómica tomada sobre una terraza. 3.5 × 3.5 nm<sup>2</sup>,  $V = -14$  mV,  $I = 25$  nA. C: Imagen con resolución atómica tomada sobre una isla (3.5 × 3.5 nm<sup>2</sup>). Esta imagen está tomada de la referencia [81].

vertical y, junto a los escalones, varias islas. La altura de los escalones corresponde a la distancia entre planos atómicos de la superficie Cu(111), de manera que provienen del sustrato. La altura de las islas con respecto a la terraza sobre la que se asientan corresponde aproximadamente a un número entero de distancias entre planos atómicos Pb(111), lo que sugiere que las islas son de plomo. Las imágenes STM con resolución atómica tomadas sobre las terrazas (panel B de la figura 3.4) presentan una modulación con periodicidad cercana a una  $4 \times 4$  en relación a la periodicidad atómica del cobre. Esta modulación es consistente con la diferencia de parámetro de red que se da entre las superficies Cu(111) y Pb(111), como se puede ver en el panel B de la figura 3.2, de modo que indica la presencia de la primera capa de plomo cubriendo las terrazas del sustrato de cobre. Medidas previas de difracción de rayos X de superficie [83] y LEED [84] muestran que el origen de esta modulación es una oscilación en la altura relativa de los átomos de la primera capa de plomo y las dos primeras capas de cobre del orden de 0.02 nm. Estas medidas también muestran que hay relajaciones en las distancias promedio entre los tres primeros planos atómicos del cobre, aunque éstas son inferiores al 5 %. Las imágenes con resolución atómica tomadas sobre la superficie de las islas (panel C de la figura 3.4) no muestran modulación, lo que sugiere que la influencia del sustrato en los átomos de plomo de las últimas capas es pequeña. De hecho, estas islas se pueden considerar cristallitos de Pb(111) [81].

Siguiendo el razonamiento desarrollado en el apartado 3.2.3, en estas islas se debe producir el confinamiento electrónico de la banda sp de plomo. Por otra parte, hay que tener en cuenta que la longitud de coherencia de los electrones de esta banda a temperatura ambiente es del orden de 20 nm [81], mientras que el tamaño lateral de las islas no suele ser inferior a 50 nm. Esto descarta posibles efectos de confinamiento lateral. El confinamiento electrónico es efectivo únicamente a lo largo de la dirección normal a la superficie (111) y para alturas de isla inferiores a unos 10 nm (media longitud de coherencia), lo que equivale a unas 35 capas atómicas. Teniendo todo esto en cuenta y siguiendo el razonamiento desarrollado en el apartado 3.2.3, las islas de plomo deben presentar sub-bandas de QWS. Pues bien, estas sub-bandas se pueden detectar mediante STS. En el panel A de la figura 3.5 se muestra una imagen STM tomada sobre el sistema Pb/Cu(111) en la que se aprecia una isla de plomo de 22 ML de altura (incluyendo la primera capa que cubre el sustrato). Esta altura se ha determinado a partir del perfil  $z(x)$  que se muestra en el panel B, que corresponde a la línea azul trazada sobre la imagen del panel A. En el panel C se muestra un espectro STS tomado sobre esta isla. El espectro, tomado entre  $-1$  eV y  $+2.5$  eV, presenta una serie de picos de amplitud creciente. Dado el rango de energía que abarca el espectro, los picos provienen necesariamente de las sub-bandas de QWS originadas a partir de la banda sp del plomo, como se puede ver en la figura 3.3. Además, teniendo en cuenta la influencia del factor de transmisión de túnel (ecuación 2.12 del apartado

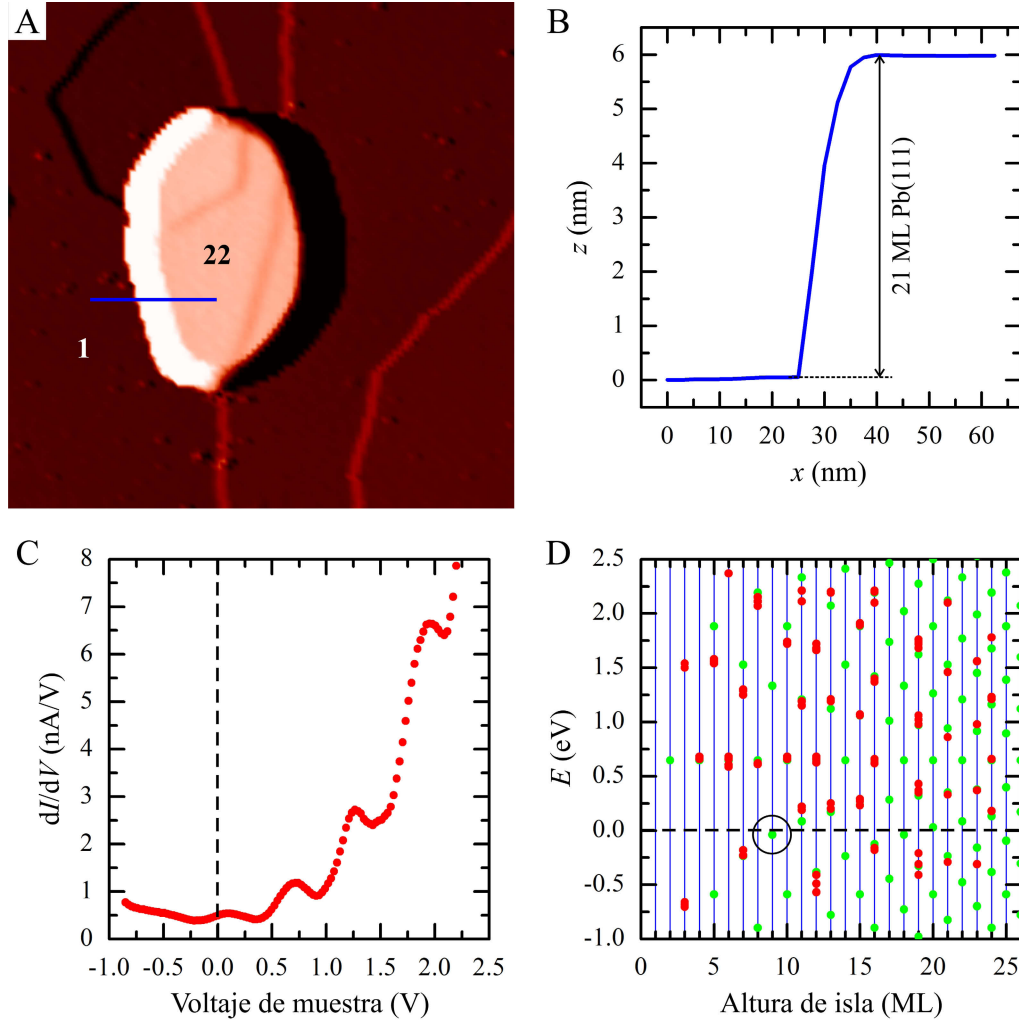


Figura 3.5: A: Imagen STM tomada sobre el sistema Pb/Cu(111) crecido a temperatura ambiente.  $250 \times 250 \text{ nm}^2$ ,  $V = -2 \text{ V}$ ,  $I = 0.2 \text{ nA}$ . B: Perfil  $z(x)$  correspondiente a la línea azul trazada sobre la imagen del panel A. C: Espectro STS tomado sobre la isla de la imagen del panel A. D: Distribución en energía de los fondos de sub-banda de QWS en función de la altura de isla en el sistema Pb/Cu(111) crecido a temperatura ambiente. Los puntos rojos son los datos experimentales de STS y los puntos verdes son un ajuste hecho a partir de un modelo de pozo de potencial cuadrado. Este panel está tomado de la referencia [85].

2.2.1), la mayor contribución al espectro debe provenir de los estados con menor  $k_{\parallel}$ , que corresponden por definición a los fondos de sub-banda. Por lo tanto, los picos del espectro STS se pueden asociar a los fondos de sub-banda de los QWS. Por otra parte, la dependencia en energía del factor de transmisión de túnel explica el aumento de amplitud de los picos al aumentar la energía.

Siguiendo este método, Roberto Otero midió en su tesis doctoral la distribución en energía de los fondos de sub-banda de QWS en función de la altura de isla en un gran número de islas de plomo crecidas sobre el sustrato Cu(111) a temperatura ambiente [81,85]. Sus resultados se muestran en el panel D de la figura 3.5, donde los puntos rojos son los datos experimentales de STS y los puntos verdes son un ajuste a estos datos. Para realizar el ajuste Roberto Otero resolvió numéricamente el modelo de acumulación de fase (ecuación 3.2) en un pozo de potencial cuadrado y finito. Como altura de las barreras del pozo tomó la función de trabajo del plomo en un lado y la zona de energía prohibida de la proyección de bandas de volumen del cobre (medida en el centro de la zona de Brillouin de superficie) en el otro. Como relación de dispersión utilizó la de la banda  $sp$  del plomo y, para conseguir el ajuste final, corrigió la anchura del pozo en un factor constante [81,85]. También en su tesis doctoral, Roberto Otero estudió la distribución de alturas de isla en un gran número de imágenes STM tomadas sobre el sistema Pb/Cu(111) crecido a temperatura ambiente [73,81], y observó fuertes inhomogeneidades en esta distribución. Por ejemplo, encontró un gran número de islas de 8 y 10 ML de altura pero no encontró ninguna isla de 9 ML en ningún experimento, y relacionó la ausencia de islas de 9 ML con la existencia de un fondo de sub-banda de QWS justo por debajo del nivel de Fermi para dicha altura (marcado con un círculo negro en el panel D de la figura 3.5). Esta sub-banda es en realidad una predicción del modelo de pozo de potencial cuadrado, pero no se llegó a medir experimentalmente porque no había ninguna isla donde medirla.

### 3.2.5. Crecimiento del plomo a baja temperatura

A 100 K el coeficiente de difusión superficial del sistema Pb/Cu(111) es tan bajo que el modo de crecimiento pasa de ser tipo Stranski-Krastanov a tipo 2D. En el panel A de la figura 3.6 se muestra una imagen STM tomada en una superficie Cu(111) sobre la que se han depositado aproximadamente 5 ML de plomo a 100 K. La imagen está tomada a esta misma temperatura, que se ha mantenido en todo momento desde la deposición. En ella se aprecian 3 terrazas separadas por 2 escalones monoatómicos del sustrato que forman un ángulo promedio de unos  $30^{\circ}$  con respecto al eje vertical. Dentro de cada una de las terrazas se pueden diferenciar 3 niveles diferentes. La frontera entre los diferentes niveles tiene forma dendrítica, lo que indica que el coeficiente de difusión a lo largo de los escalones es bajo a esta temperatura. La imagen del panel B es una ampliación sobre la zo-



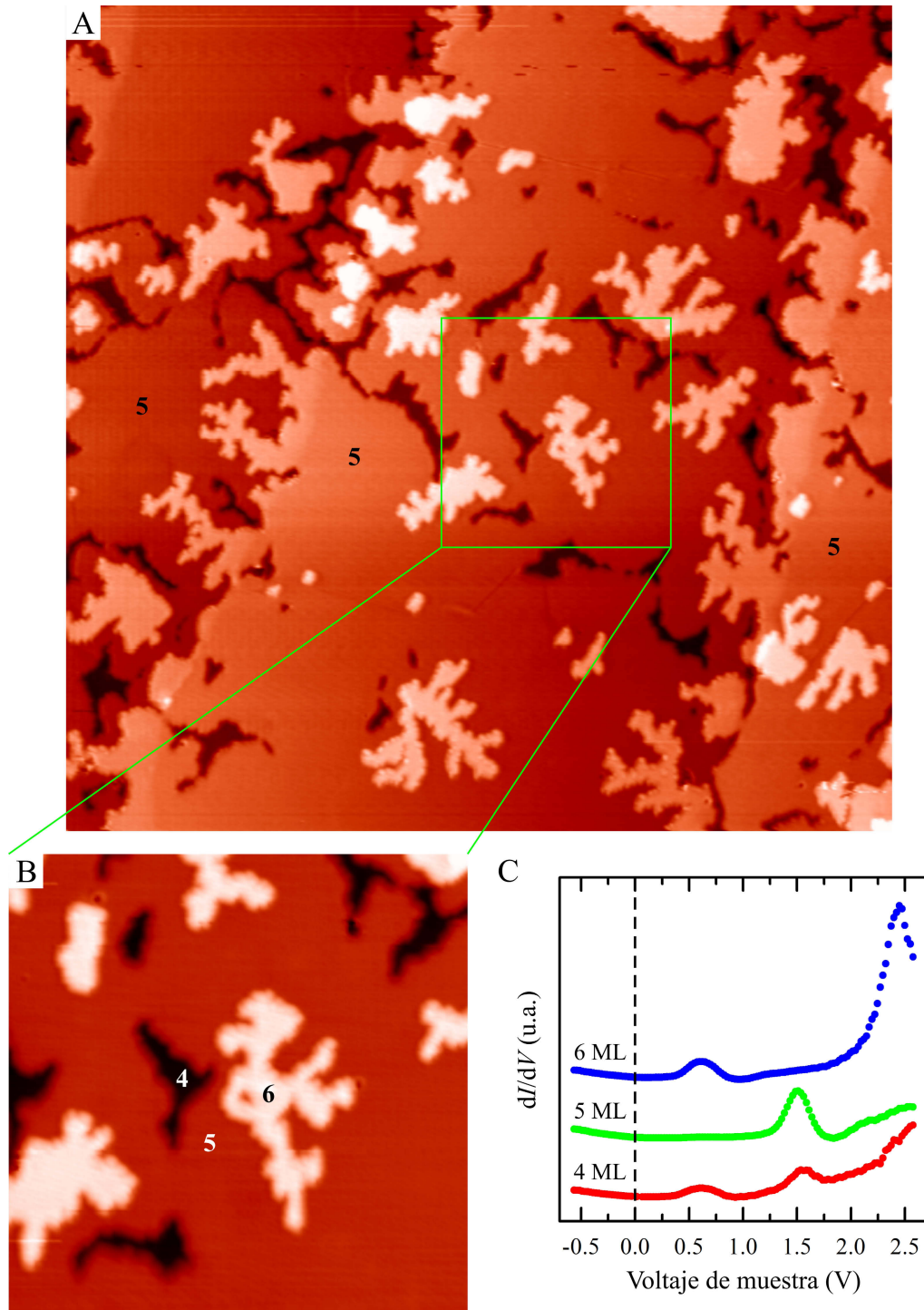


Figura 3.6: A: Imagen STM tomada en la superficie Cu(111) tras la deposición de 5 ML de plomo a 100 K.  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $V = -0.4 \text{ V}$ ,  $I = 0.2 \text{ nA}$ . B: Ampliación sobre la zona encuadrada en verde en la imagen del panel A ( $30 \times 30 \text{ nm}^2$ , mismos parámetros de túnel). C: Espectros STS tomados sobre las distintas zonas de la imagen del panel B. En los paneles A y B los números indican el grosor local de plomo en capas atómicas.

na encuadrada en verde en la imagen del panel A. En esta imagen los 3 niveles corresponden a las zonas negra, naranja y blanca respectivamente. La diferencia de altura entre un nivel y el siguiente equivale a la distancia entre planos atómicos de la superficie Pb(111). Así pues, el resultado del crecimiento a 100 K es una película meta-estable de plomo que cubre toda la superficie del sustrato de cobre. En su mayor parte esta película presenta un grosor determinado (nivel naranja en la imagen del panel B), aunque en algunas zonas presenta una capa más (nivel blanco) y en otras una capa menos (nivel negro).

Determinar el grosor absoluto de las diferentes zonas de estas películas mediante STM no es trivial. En el caso de las islas crecidas a temperatura ambiente, la altura con respecto a la primera capa del crecimiento Stranski-Krastanov se puede obtener a partir de simples perfiles topográficos como el que se muestra en el panel B de la figura 3.5. Sin embargo, en el caso de las películas crecidas a baja temperatura este método ya no sirve porque, en principio, las películas cubren toda la superficie impidiendo que la primera capa sea accesible al STM. En este caso hay dos métodos para determinar el grosor absoluto de las diferentes zonas de la película (mediante STM). El método más simple consiste en estimar la cantidad total de plomo depositada a partir de la curva de calibración del evaporador y las condiciones de evaporación utilizadas. Conociendo la cantidad total de plomo se pueden inferir los grosores presentes en las diferentes zonas de la película en las imágenes STM, siempre que éstas abarquen una zona representativa de la muestra. Este método tiene el inconveniente de que depende por completo de la fiabilidad de la curva de calibración del evaporador. El otro método consiste en medir la distribución en energía de las sub-bandas de QWS sobre la película mediante STS y compararla con las distribuciones obtenidas por Roberto Otero en las islas crecidas a temperatura ambiente [81, 85]. La idea es que, siguiendo el razonamiento desarrollado en el apartado 3.2.3, en las películas crecidas a baja temperatura también se debe producir el confinamiento electrónico de la banda  $sp$  del plomo, tal y como ocurre en las islas crecidas a temperatura ambiente (ver apartado 3.2.4). De hecho, para un cierto grosor de plomo, la distribución en energía de las sub-bandas de QWS debe ser la misma en la película y en la isla. Por lo tanto, midiendo esta distribución en la película mediante STS y comparándola con la colección de datos del panel D de la figura 3.5 es posible determinar el grosor local de ésta. Por último, hay otro método que permite comprobar cuáles eran los grosores presentes en la película a posteriori, una vez descompuesta. Este método consiste básicamente en seguir la evolución de la película mediante imágenes STM a medida que se aumenta su temperatura. Como se verá detalladamente en el apartado 3.2.6, al aumentar la temperatura se descompone la película y aparecen agujeros que llegan hasta la primera capa. Las zonas de primera capa, que se reconocen en las imágenes STM por la estructura Moiré  $4\times 4$ , permiten determinar el grosor de las otras zonas de la película mediante perfiles topográficos, como en el caso

de las islas crecidas a temperatura ambiente. Una vez determinados los grosores presentes en la película descompuesta, en algunos casos, es posible seguir la evolución inversa en las imágenes STM tomadas durante la descomposición y deducir cuáles eran los grosores presentes en la película original. Este método sirve como método de comprobación a posteriori y también es útil para detectar problemas de punta múltiple durante los experimentos de evolución térmica.

Volviendo a la figura 3.6, en el panel C se muestran los espectros STS medidos sobre las distintas zonas de la imagen del panel B. Comparando estos espectros con el panel D de la figura 3.5 llegamos a la conclusión de que los grosores presentes en esta película son<sup>2</sup> 4 ML (zona negra), 5 ML (zona naranja) y 6 ML (zona blanca). Esto además es consistente con el recubrimiento total de aproximadamente 5 ML esperado de la curva de calibración del evaporador. En la figura 3.7 se muestran cuatro imágenes STM tomadas en la superficie Cu(111) tras la deposición a 100 K de 6 ML (panel A), 7 ML (panel B), 8 ML (panel C) y 9 ML (panel D) de plomo. Como se puede ver en estas imágenes el aspecto de la superficie tras la deposición en todos los casos es el mismo que en el caso de 5 ML descrito anteriormente: El sustrato de cobre está cubierto por una capa de plomo que en su mayor parte presenta el grosor correspondiente a la cantidad de plomo depositada, aunque en algunas zonas presenta una capa más y en otras una capa menos. La frontera entre las diferentes zonas tiene forma dendrítica. En todas estas imágenes los números indican el grosor local de la película de plomo.

Así pues, mediante deposición a 100 K es posible obtener películas de plomo atómicamente planas de, en principio, cualquier grosor sobre el sustrato de cobre. Esto además abre la posibilidad de generar y estudiar grosores que no aparecen en las islas crecidas a temperatura ambiente, como es el caso de 9 ML. En el panel A de la figura 3.8 se muestra una imagen STM tomada sobre la superficie Cu(111) tras la deposición de 9 ML de plomo a 100 K, y en el panel B se muestran los espectros STS medidos sobre las distintas zonas de ésta. Los espectros medidos sobre las zonas de 8 y 10 ML presentan un fondo de sub-banda de QWS a +0.65 eV que es característico de todos los grosores pares (ver panel D de la figura 3.5). El espectro medido sobre la zona de 9 ML presenta un fondo de sub-banda justo por debajo del nivel de Fermi, como predecía el modelo de pozo de potencial cuadrado de Roberto Otero [81, 85].

---

<sup>2</sup>El pico que aparece por encima de 1.5 eV en el espectro medido en la zona de 4 ML proviene de una sub-banda de la zona de 5 ML. Este pico aparece porque al tomar la imagen CITS sobre las zonas de 4 ML, debido al reducido tamaño de éstas, parte de la corriente túnel proviene de las zonas de 5 ML vecinas.



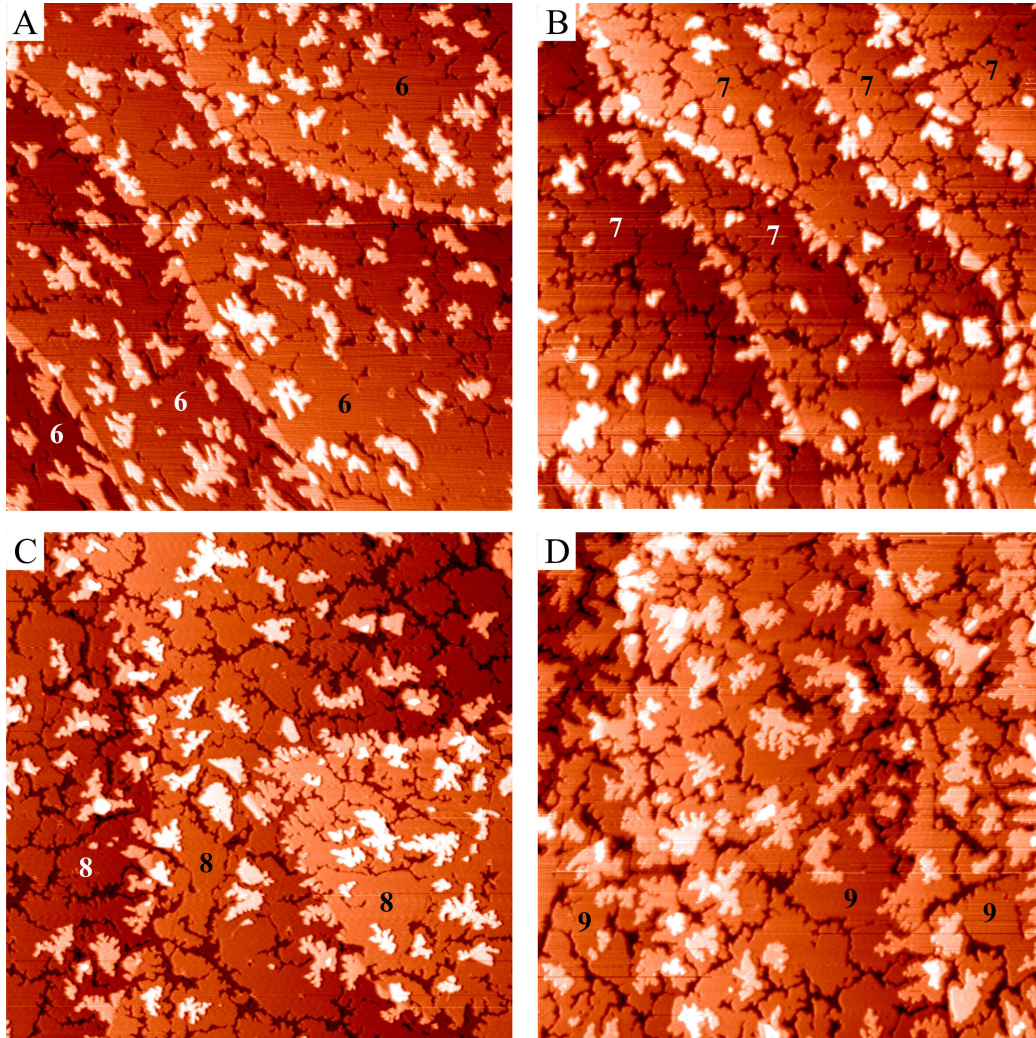


Figura 3.7: Imágenes STM tomadas en la superficie Cu(111) tras la deposición a 100 K de 6 ML (panel A), 7 ML (panel B), 8 ML (panel C) y 9 ML (panel D) de plomo. Tamaño de las imágenes:  $200 \times 200 \text{ nm}^2$ . Parámetros de túnel de las imágenes A, B y C:  $V = -2 \text{ V}$ ,  $I = 0.1 \text{ nA}$ . Imagen D:  $V = -3 \text{ V}$ ,  $I = 0.08 \text{ nA}$ . Los números sobre las imágenes indican el grosor local de plomo en capas atómicas.

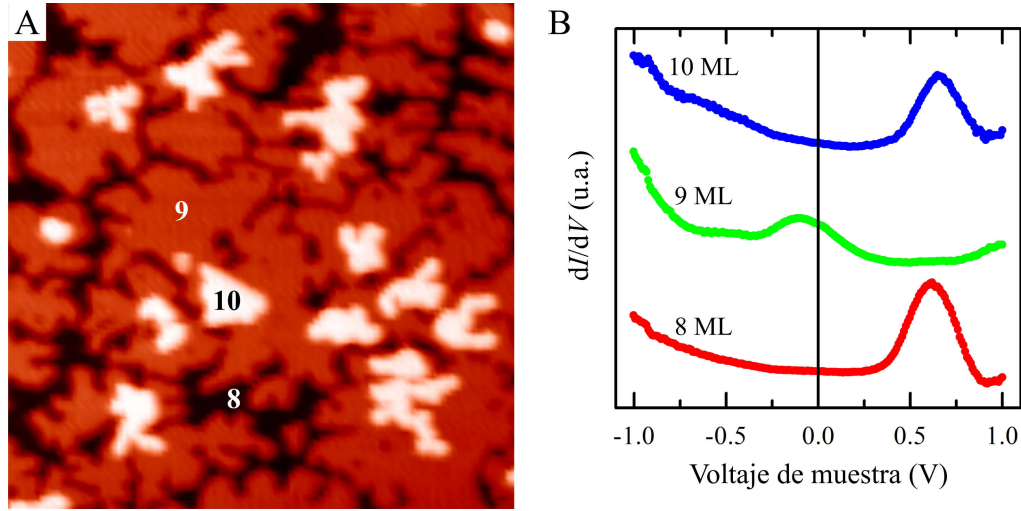


Figura 3.8: A: Imagen STM tomada en la superficie Cu(111) tras la deposición de 9 ML de plomo a 100 K.  $100 \times 100 \text{ nm}^2$ ,  $V = -3 \text{ V}$ ,  $I = 0.08 \text{ nA}$ . Los números sobre la imagen indican el grosor local de plomo en capas atómicas. B: Espectros STS tomados sobre las distintas zonas de la imagen del panel A.

### 3.2.6. Evolución térmica

Para determinar las  $T_R$  de las diferentes películas de plomo sobre el sustrato de cobre se realizaron experimentos de evolución térmica usando el STM. En estos experimentos se preparó una película inicial de plomo con un número entero de capas atómicas a 100 K y se fue aumentando su temperatura controladamente, tomando imágenes a cada 10 K. El ritmo de subida de temperatura en conjunto, incluyendo la toma de imágenes, fue de aproximadamente 0.5 K/min. La deriva térmica se compensó para estar sobre la misma zona de la muestra en todo momento y se utilizó un tamaño de imagen lo suficientemente grande como para que la zona abarcada fuera representativa. Para intentar minimizar la influencia de la punta en la difusión de los átomos de plomo se usó un voltaje de muestra de  $-3 \text{ V}$  y una corriente túnel de entre 0.08 y 0.1 nA, condiciones que dan una distancia punta-muestra relativamente grande. Por último, se puso especial atención en que la historia térmica de la muestra fuera similar en todos los experimentos, para que los resultados de éstos fuesen realmente comparables.

La idea de los experimentos de evolución térmica es que al alcanzar la  $T_R$  de la película ésta se debe descomponer en zonas de diferente grosor que, en principio, también se descompondrán al alcanzar su  $T_R$  respectiva, y así sucesivamente. Por este motivo, en nuestro caso se comenzó por el grosor más inestable conocido según los experimentos de Roberto Otero mencionados anteriormente [73, 81],

que es 9 ML, y se fue reduciendo gradualmente el grosor inicial a 8,7,6,5 y 2 ML. A continuación se comentan en detalle los experimentos de evolución térmica realizados sobre las películas de 9 y 5 ML de grosor inicial.

En las figuras 3.9 y 3.10 se muestra una colección de imágenes del experimento de evolución térmica realizado sobre la película de 9 ML, donde la temperatura se indica en cada imagen. Para abarcar una zona representativa de la muestra en todo momento, por debajo de 220 K (figura 3.9) se utiliza un tamaño de imagen de  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ , y por encima de esta temperatura (figura 3.10) se pasa a usar  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ . Como se puede ver en esta colección de imágenes, entre 100 y 150 K no hay cambios en el aspecto de la película. En este rango de temperatura la mayor parte de la superficie está cubierta por 9 ML y las fronteras con las zonas de 8 y 10 ML tienen la forma dendrítica característica del crecimiento a baja temperatura. A 180 K la película empieza a reorganizarse. Las fronteras entre las diferentes zonas se redondean perdiendo la forma dendrítica. A 195 K las zonas de 9 ML empiezan a desaparecer en favor de zonas de 8 y 10 ML hasta que, al llegar a 210 K, las zonas de 9 ML desaparecen por completo. Entre 210 y 290 K la película se compone únicamente de zonas de 8 y 10 ML.

En las figuras 3.11 y 3.12 se muestra una colección de imágenes del experimento de evolución térmica realizado sobre la película de 5 ML, donde se utilizan tamaños de imagen de  $500 \times 500$  y  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$  como en el experimento anterior. En este caso, entre 100 y 150 K tampoco hay cambios en el aspecto de la película. La mayor parte de la superficie está cubierta por 5 ML y las fronteras con las zonas de 4 y 6 ML también tienen la forma dendrítica característica del crecimiento a baja temperatura. A 190 K las fronteras entre las diferentes zonas se redondean y comienza la reorganización de la película. Entre 205 y 230 K las zonas de 4 y 5 ML desaparecen en favor de zonas de 3 y 6 ML. A 245 K empiezan a aparecer agujeros que llegan hasta la primera capa de plomo. Estos agujeros van cubriendo mayor superficie a medida que aumenta la temperatura. A 270 K empiezan a aparecer zonas de 8 ML. Al llegar a 300 K los agujeros de primera capa han crecido tanto que muchos de ellos están interconectados y ocupan la mayor parte de la superficie. El plomo sobrante de estos agujeros se redistribuye en islas de gran altura (superior a 8 ML).

Midiendo la fracción de área cubierta por los distintos grosores en las imágenes de los experimentos de evolución térmica se obtienen gráficas de la evolución de la población de éstos en función de la temperatura. En la figura 3.13 se muestran las gráficas de evolución de la película de 9 ML (panel A) y de la película de 5 ML (panel B). Como se puede ver en estas gráficas, cuando se alcanza la  $T_R$  de un determinado grosor presente en la película éste desaparece en favor de otros más estables, de modo que la  $T_R$  de cada grosor se puede asociar al punto de máxima pendiente en la caída de su población. En el panel C de la figura 3.13 se muestran las  $T_R$  de los diferentes grosores obtenidas de esta manera, representadas



## Evolución térmica de la película de 9 ML

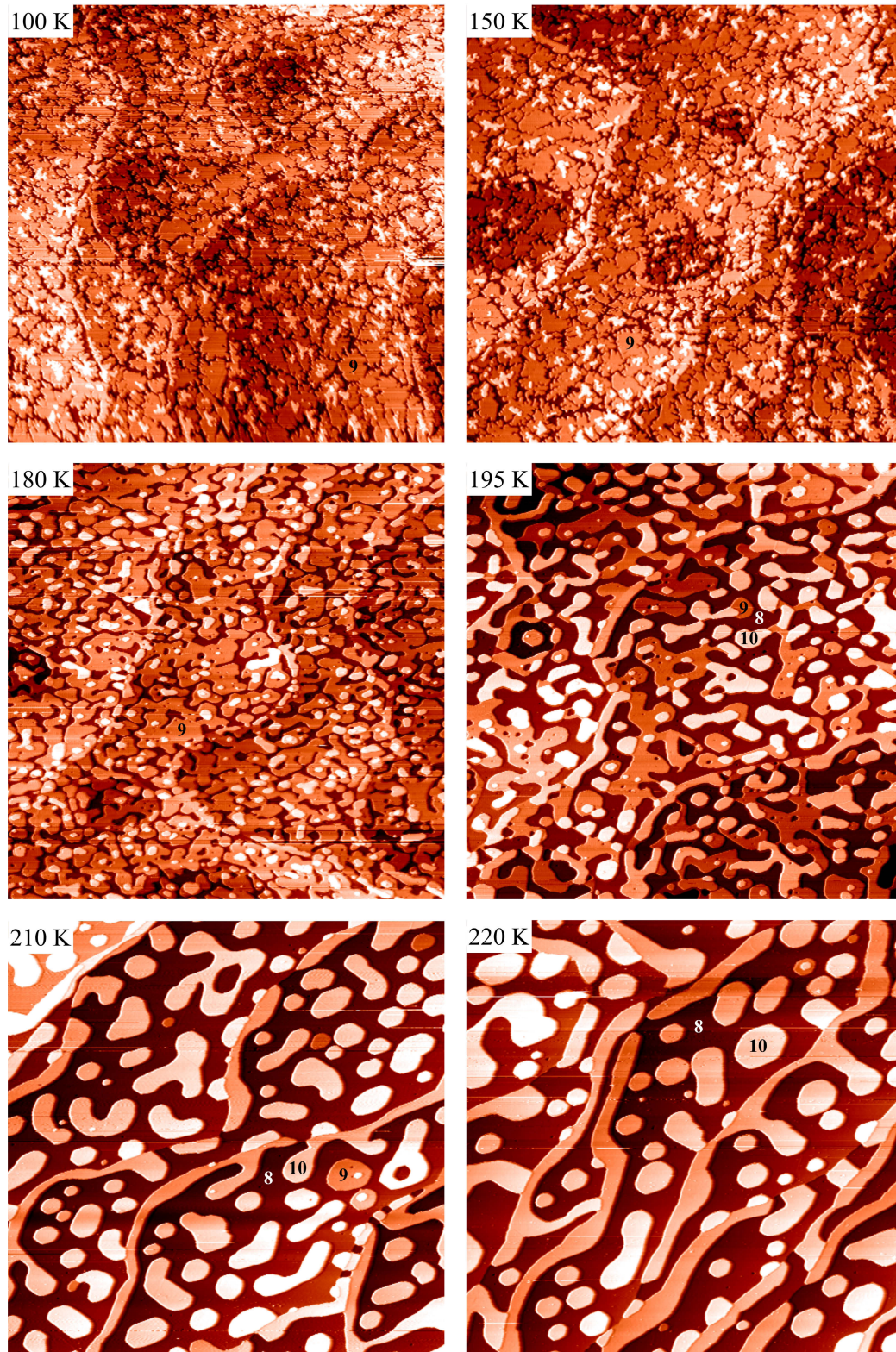


Figura 3.9: Tamaño de las imágenes:  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ . Los números indican el grosor local.



## Evolución térmica de la película de 9 ML

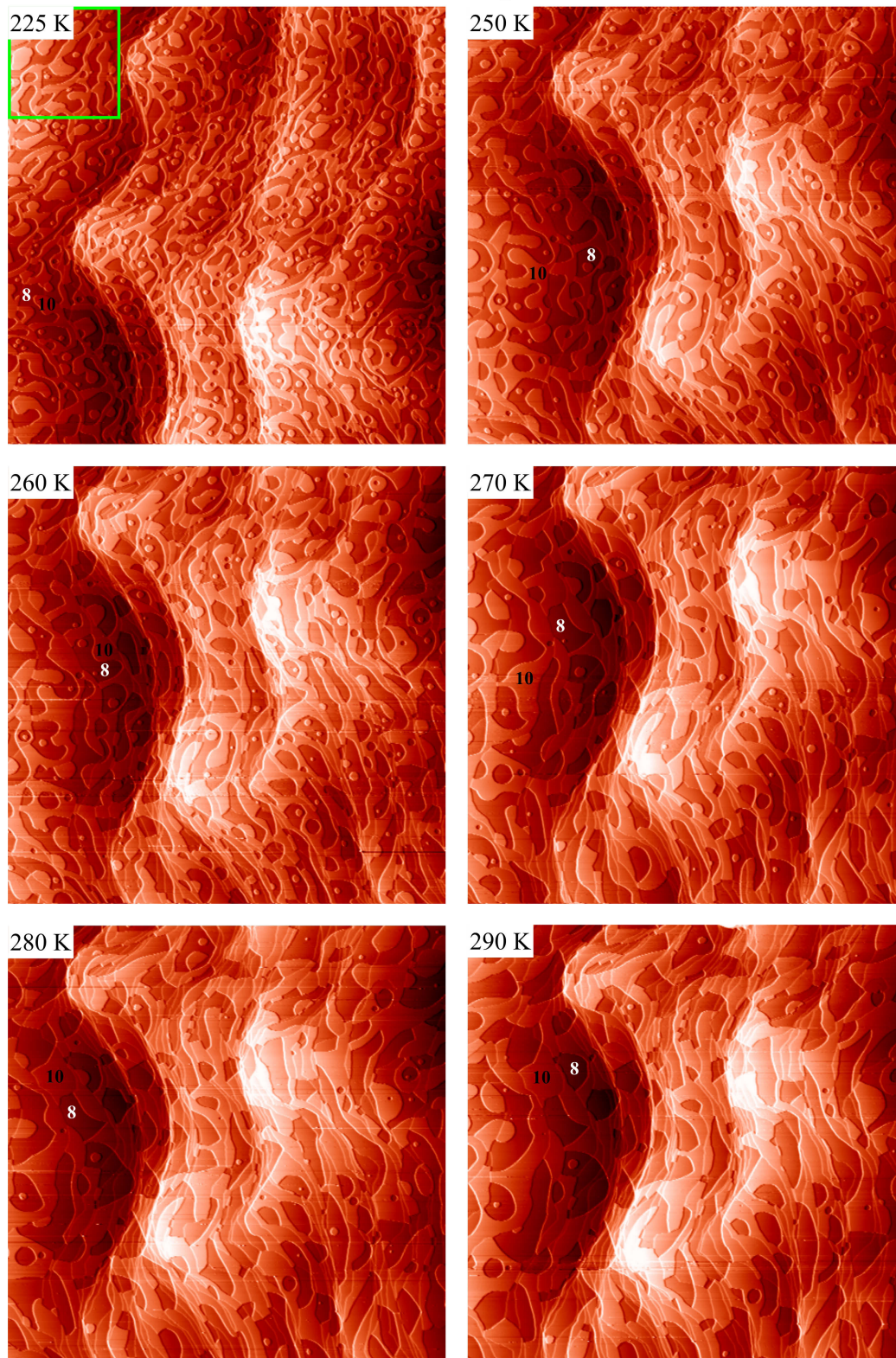


Figura 3.10: Tamaño de las imágenes:  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ . Los números indican el grosor local. El cuadro verde corresponde al tamaño de las imágenes de la figura 3.9.



## Evolución térmica de la película de 5 ML

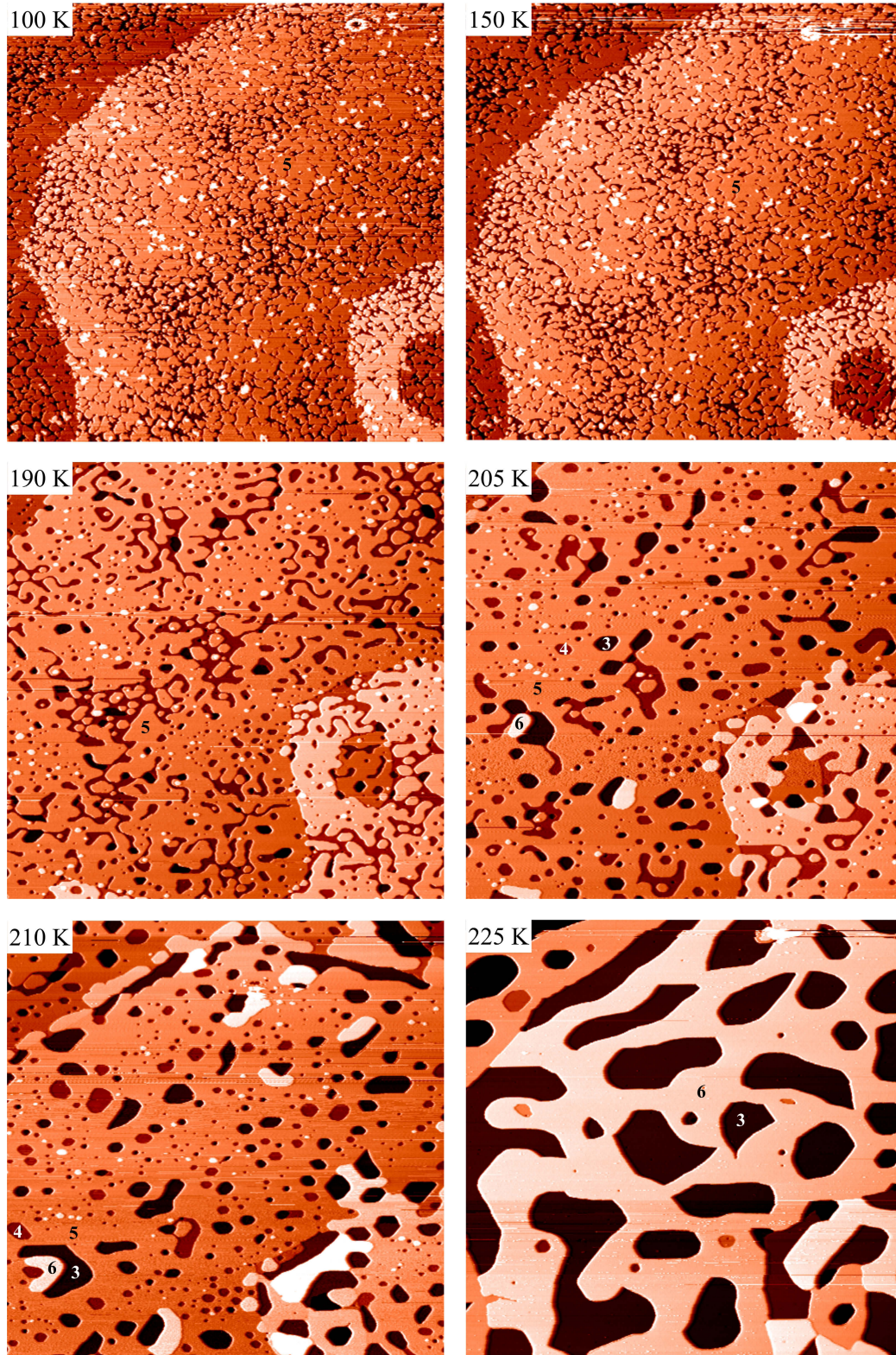


Figura 3.11: Tamaño de las imágenes:  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ . Los números indican el grosor local.



## Evolución térmica de la película de 5 ML

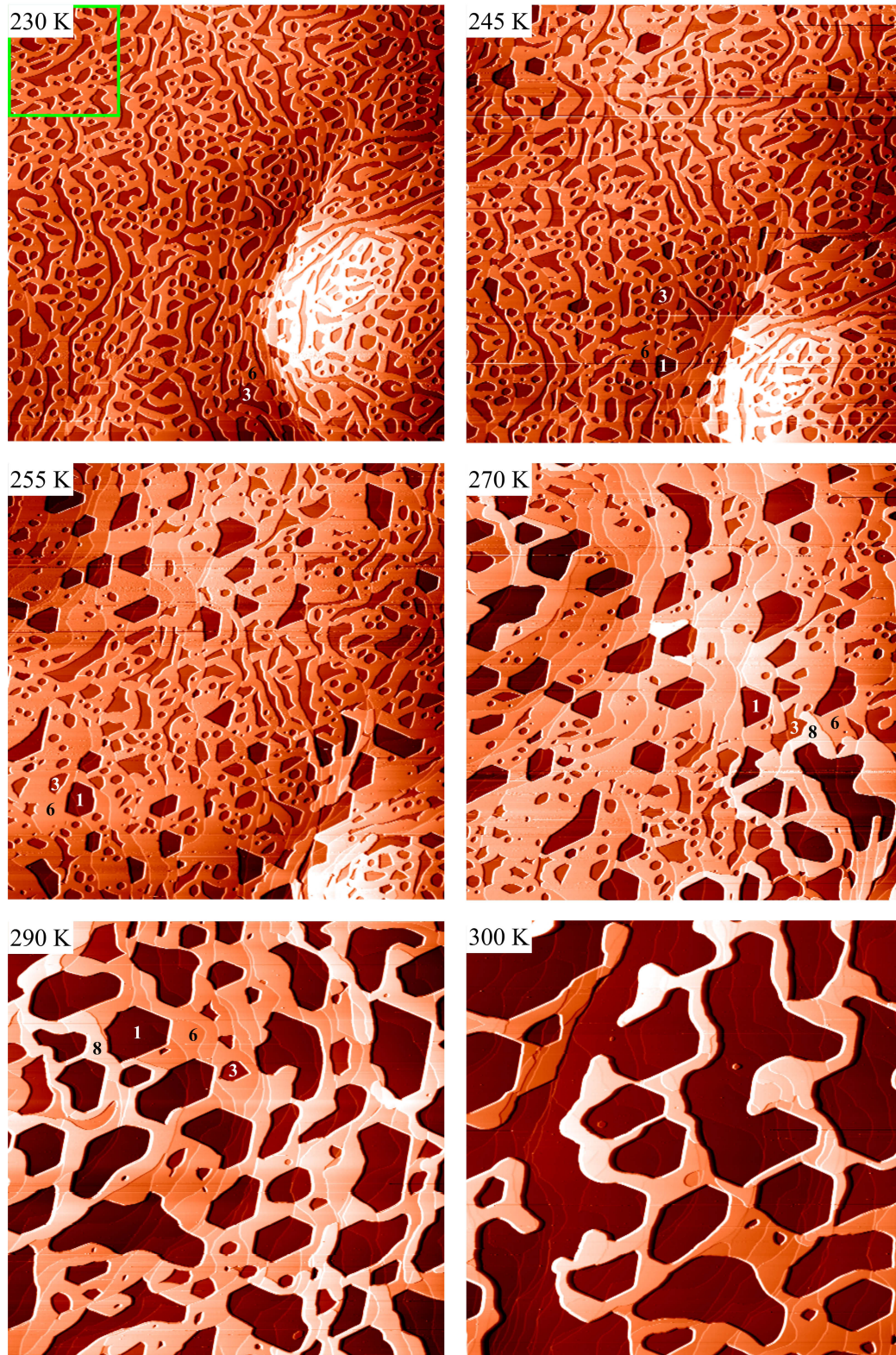


Figura 3.12: Tamaño de las imágenes:  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ . Los números indican el grosor local. El cuadro verde corresponde al tamaño de las imágenes de la figura 3.9.

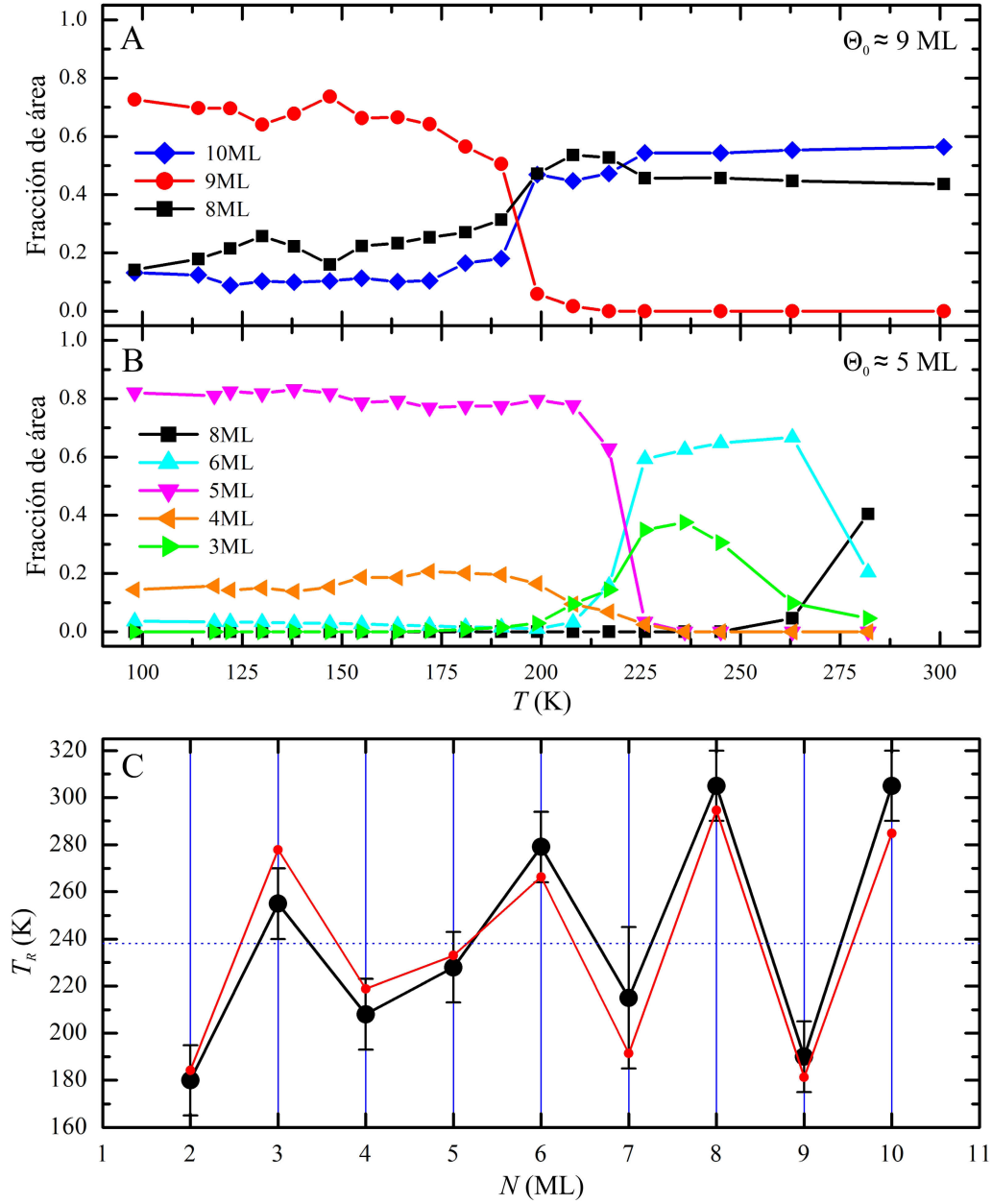


Figura 3.13: A,B: Fracciones de área cubierta por los distintos grosores en las imágenes STM de los experimentos de evolución térmica realizados sobre las películas de 9 ML (panel A) y 5 ML (panel B). C:  $T_R$  de los diferentes grosores obtenidas a partir de las gráficas de evolución de las fracciones de área (puntos negros). Los puntos rojos son un ajuste de la función 3.5 tomando  $k_F$  de la aproximación de electrones libres y con  $\theta = 3.60$  rad.



como puntos negros. Como se puede ver en este panel, las  $T_R$  oscilan entre 180 y 310 K con una periodicidad cercana a dos capas. Esta periodicidad no se cumple exactamente ya que, entre la cuarta y la sexta capa, se produce un corrimiento de fase en el que los grosores más estables (los que presentan mayor  $T_R$ ) pasan de ser los de número impar de capas a los de número par. Concretamente los grosores más inestables son 2, 4, 5, 7 y 9 ML con una  $T_R$  que va desde 180 hasta 230 K. Los grosores más estables son 3, 6, 8 y 10 ML con una  $T_R$  que va desde 250 hasta 310 K. En realidad la  $T_R$  de 8 y 10 ML no se determina a partir de la caída de su población pues ésta no llega a caer, como se puede ver en el panel A de la figura 3.13. Estas temperaturas se estiman en 310 K por motivos que se explican más adelante, en el apartado 3.2.7. Los puntos rojos en el panel C de la figura 3.13 son un ajuste de la función 3.5 a los datos de  $T_R$  tomando  $k_F$  de la aproximación de electrones libres y con  $\theta = 3.60$  rad. Como se puede ver en este panel, la mayoría de los puntos del ajuste caen dentro del margen de error experimental, lo que indica que el modelo de acumulación de fase descrito en el apartado 3.1 capta la física del problema.

La explicación de este fenómeno es que al cambiar el grosor de la película varía la distribución en energía de las sub-bandas QWS, y esto afecta a la energía total del sistema. La energía total determina la estabilidad térmica relativa y, por lo tanto, la  $T_R$ . Eduardo Ogando y colaboradores calcularon la parte oscilatoria de la energía total de este mismo sistema en función del grosor de la película mediante teoría DFT en aproximación LDA utilizando pseudo-potenciales con geometría tipo slab [71]. Para el sustrato de cobre usaron un pseudo-potencial unidimensional a lo largo de la dirección normal a la superficie (111) y para la película de plomo usaron un pseudo-potencial constante (tipo “jellium”). Según este cálculo, la energía total del sistema oscila con una periodicidad cercana a dos capas de acuerdo con los resultados obtenidos para la  $T_R$  en el panel C de la figura 3.13, aunque la posición de los corrimientos de fase no concuerda. Esta discrepancia no es sorprendente, pues los mismos autores observaron que la posición de estos corrimientos de fase en el cálculo es extremadamente sensible a la forma de la barrera de potencial utilizada para modelar la interfase cobre-plomo [71].

### 3.2.7. Evolución temporal a 300 K

El experimento de evolución térmica realizado sobre la película de 9 ML (panel A de la figura 3.13) indica que a 300 K toda la superficie está cubierta por una película de plomo compuesta por zonas de 8 y 10 ML. Esto en principio quiere decir que 8 y 10 ML presentan una  $T_R$  superior a 300 K. Para comprobar que esta elevada  $T_R$  no es un efecto derivado de la coexistencia de las zonas de 8 y 10 ML, se realizó el experimento de evolución térmica sobre la película de 8 ML de grosor inicial. En la figura 3.14 se muestra una colección de imágenes de este ex-

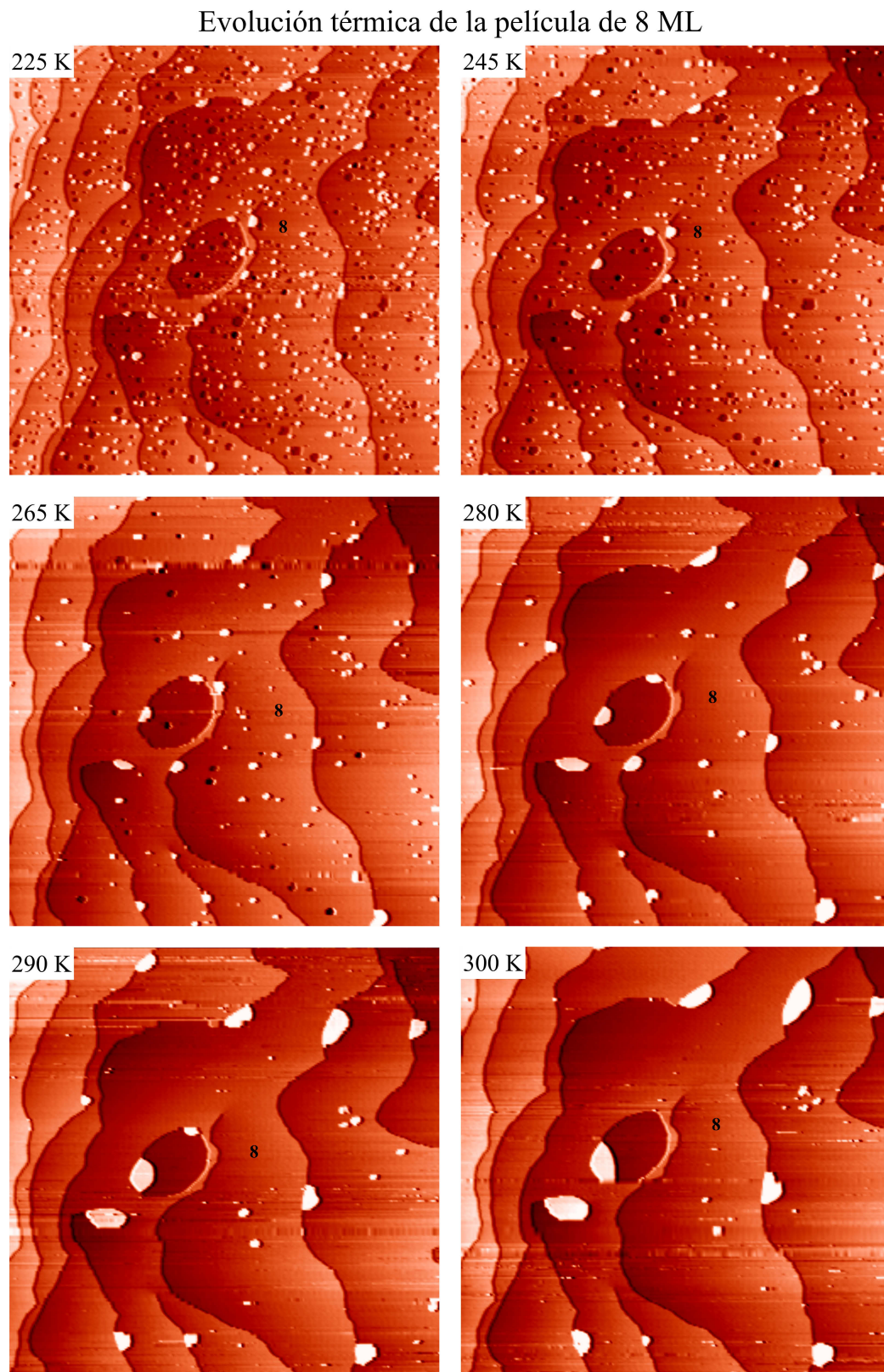


Figura 3.14: Tamaño de las imágenes:  $1000 \times 1000 \text{ nm}^2$ . Los números indican el grosor local.

perimento a partir de 225 K, y en el panel C de la figura 3.7 se puede ver la imagen tomada a 100 K. A esta temperatura la muestra presenta el aspecto habitual con la mayor parte de la superficie cubierta por zonas de 8 ML y con algunas zonas de 7 y 9 ML cuyas fronteras tienen la forma dendrítica característica del crecimiento a baja temperatura. A 225 K la mayor parte de la superficie sigue cubierta por zonas de 8 ML, aunque las zonas de 7 y 9 ML han desaparecido en favor de zonas de 6 y 10 ML, y las fronteras se han redondeado. Entre 225 y 280 K el plomo sobrante de las zonas de mayor grosor va rellenando las zonas de menor grosor hasta que, al llegar a 280 K, estas últimas desaparecen por completo. A esta temperatura prácticamente toda la película presenta 8 ML, con algunas pequeñas zonas de 10 ML debidas a que la cantidad total de plomo depositada fue ligeramente superior a 8 ML. Esta situación se mantiene hasta llegar a 300 K, lo que confirma que la  $T_R$  de 8 ML debe estar por encima de esta temperatura. Este resultado corrobora la elevada  $T_R$  de 10 ML observada en el experimento de evolución térmica de la película de 9 ML de grosor inicial.

Así pues 8 y 10 ML presentan una  $T_R$  superior a 300 K y, según el razonamiento desarrollado en el apartado 3.1, esto quiere decir que estos grosores deberían mantenerse estables a esta temperatura indefinidamente. Para estudiar la evolución temporal a temperatura ambiente de estos grosores se tomó una serie de imágenes sucesivas sobre la película de 9 ML de grosor inicial descompuesta en zonas de 8 y 10 ML a 300 K. En la figura 3.15 se muestra una colección de imágenes de esta serie donde el tiempo total transcurrido desde que se alcanzaron los 300 K se indica junto a cada imagen. Como se puede ver en esta figura, al cabo de 3 horas a 300 K la película de plomo sigue estando compuesta por zonas de 8 y 10 ML de grosor pero, entre la tercera y la cuarta hora, comienza la formación de agujeros profundos que llegan hasta la primera capa. El plomo sobrante de estos agujeros se acumula en islas de gran altura. Con el tiempo los agujeros de primera capa y las islas de gran altura van ocupando mayor superficie hasta que, pasadas 6 horas, ya no quedan zonas de 8 ó 10 ML. Las islas van creciendo en altura y ocupando menor superficie a medida que pasa el tiempo, de manera que el sistema tiende a una configuración tipo Stranski-Krastanov con islas de gran altura separadas por una película de 1 ML que cubre toda la superficie. Ésta es la misma configuración que se obtiene mediante crecimiento a temperatura ambiente, como se puede ver en el apartado 3.2.4. Así pues, las películas atómicamente planas de 8 ó 10 ML obtenidas mediante crecimiento a baja temperatura son estables a temperatura ambiente sólo durante algunas horas, pasadas las cuales se rompen.

Una posible explicación para este comportamiento es la presencia de escalones en el sustrato. El razonamiento desarrollado en el apartado 3.1 se basa en la teoría de la transición rugosa de Burton y Cabrera [52], que considera una superficie ideal sin defectos en general ni escalones en particular. Por el contrario, nuestras películas reales de plomo crecidas sobre el sustrato de cobre tienen esca-



Evolución temporal a 300 K de la película de 8 y 10 ML

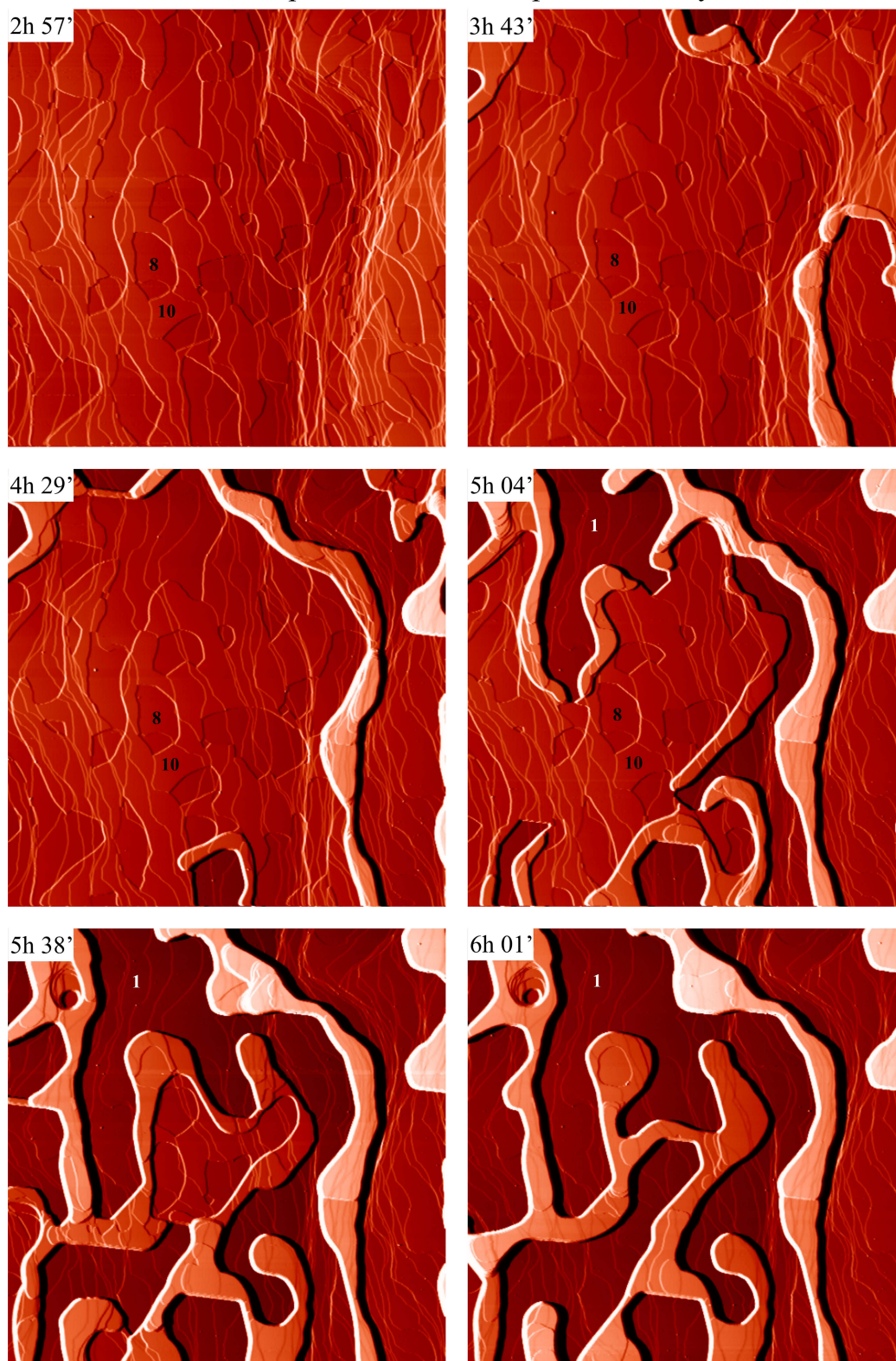


Figura 3.15: Tamaño:  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ . El tiempo total a 300 K se indica en cada imagen.

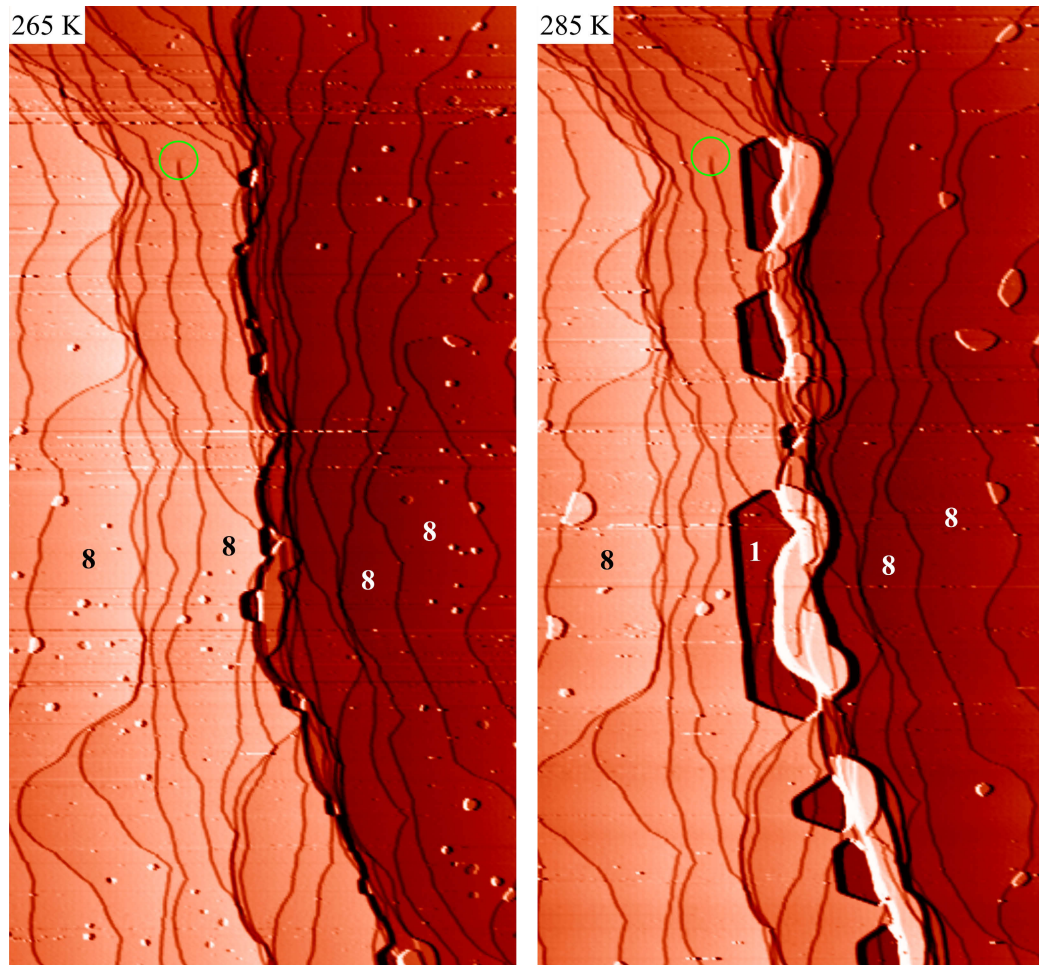


Figura 3.16: Evolución térmica de la película de 8 ML en una zona de alta densidad de escalones del sustrato. Tamaño de las imágenes:  $1000 \times 1900 \text{ nm}^2$ . Los números indican el grosor local de plomo en capas atómicas. La temperatura se indica junto a cada imagen.

lones, que pueden provenir tanto de la propia película como del sustrato. Incluso en el caso de crecer una película casi perfecta como la de 8 ML que se muestra en la figura 3.14, donde apenas hay escalones provenientes de la película, los escalones del sustrato siguen estando presentes. En los escalones del sustrato la película se desplaza verticalmente una distancia igual a la distancia entre planos atómicos del sustrato, que en el caso del sistema Pb/Cu(111) es del orden de  $\frac{3}{4}$  de la distancia entre planos atómicos de la película. Debido a este desplazamiento, cada escalón del sustrato supone un coste energético adicional, y esto podría explicar la rotura de la película estando por debajo de la  $T_R$  ideal. Por otra parte, desde este punto de vista, la rotura de la película debería comenzar por las zonas de mayor densidad de escalones del sustrato, y esto es consistente con algunas observaciones experimentales. En la figura 3.16 se muestran dos imágenes tomadas durante el experimento de evolución térmica de la película de 8 ML en una zona de alta densidad de escalones. Las dos imágenes corresponden a la misma zona de la muestra, como se puede comprobar por la dislocación marcada con el círculo verde, y la temperatura se indica junto a cada una de ellas. En la imagen tomada a 265 K prácticamente toda la superficie está cubierta por la película de 8 ML y en ella se aprecia un gran número de escalones del sustrato que corren a lo largo del eje vertical. La mayor parte de estos escalones se concentran en la parte central de la imagen. A 285 K la película de 8 ML se empieza a romper precisamente por la parte central de la imagen, que es la zona de mayor densidad de escalones. Esto ocurre a una temperatura claramente inferior a la  $T_R$  esperada para 8 ML, que debía ser superior a 300 K.

Así pues, las películas de plomo empiezan a romperse por las zonas de alta densidad de escalones del sustrato a una temperatura inferior a la  $T_R$  medida en los experimentos de evolución térmica (panel C de la figura 3.13). Por otra parte, el resultado del experimento de evolución temporal sobre la película de 9 ML de grosor inicial (figura 3.15) se puede explicar asumiendo que la rotura de la película comienza en alguna zona de alta densidad de escalones relativamente lejana y se propaga con el tiempo a la zona de medida. Todo esto sugiere que la  $T_R$  de las películas de 8 y 10 ML es superior a temperatura ambiente y que en realidad estas películas se rompen por la presencia de zonas de alta densidad de escalones en el sustrato. A estos grosores se les ha asignado una  $T_R$  de 310 K en el panel C de la figura 3.13 pero esta temperatura debe verse más bien como un límite inferior.

### 3.2.8. Altura aparente

Como se comentó en el apartado 3.1, aparte de la energía total del sistema (y la  $T_R$ ) también hay otras propiedades sensibles a los QSE, como la densidad de estados fuera de la película. El STM es un instrumento ideal para estudiar esta propiedad, ya que las imágenes STM son básicamente superficies a densidad de

estados constante sobre la muestra (esto se explica detalladamente en el apartado 2.2.1 del capítulo anterior). Las variaciones en la densidad de estados fuera de la película se detectan en las imágenes STM como variaciones en la altura aparente de las diferentes capas, donde la altura aparente de una capa ( $h_N$ ) se define como la diferencia de altura entre la capa en cuestión y a la capa inferior a ella. Por otra parte, las  $h_N$  de los diferentes grosores de las películas de plomo depositadas sobre el sustrato de cobre se pueden medir en las imágenes de los experimentos de evolución térmica, pues en estas imágenes se encuentran a menudo grosores consecutivos en zonas contiguas de una misma terraza del sustrato. Además, en todos estos experimentos se emplearon las mismas condiciones de túnel: Un voltaje de muestra de  $-3$  V y una corriente túnel de entre  $0.08$  y  $0.1$  nA. En estas condiciones las imágenes son superficies a densidad de estados ocupados (o densidad de electrones) constante. Para minimizar el error experimental las medidas de  $h_N$  se realizaron tomando histogramas de altura sobre zonas comprendidas en una misma terraza del sustrato.

En los paneles A y B de la figura 3.17 se muestran dos imágenes STM sacadas del experimento de evolución térmica realizado sobre la película de 5 ML. Estas imágenes están tomadas en una misma terraza del sustrato y en ellas la película de plomo presenta zonas de 3, 4, 5 y 6 ML de grosor. Las diferentes zonas se indican con los números correspondientes. En el panel C se muestra el histograma de alturas de estas imágenes, que es una representación del número de puntos de la imagen (número de eventos) en función de la altura relativa entre ellos ( $z$ ). El histograma presenta 4 picos que provienen de cada una de las diferentes zonas, indicadas también con números. La distancia entre picos consecutivos es por definición la altura aparente de la capa correspondiente a la zona del pico con mayor  $z$ . Concretamente en este histograma se pueden medir las alturas aparentes  $h_4$ ,  $h_5$  y  $h_6$ , y a simple vista se puede ver que  $h_5$  es mayor que sus dos vecinas.

En el panel D de la figura 3.17 se muestran las alturas aparentes de los diferentes grosores obtenidas a partir de los histogramas de las imágenes STM de los experimentos de evolución térmica, representadas como puntos negros. Como se puede ver en este panel, las alturas aparentes oscilan en torno a la distancia entre planos atómicos de la superficie Pb(111) (indicada por la línea azul de puntos en la gráfica) con una periodicidad cercana a dos capas, aunque esta periodicidad no se cumple exactamente: Entre la tercera y la quinta capa y entre la décima y la decimosegunda se producen corrimientos de fase en los que las capas con mayor altura aparente pasan de ser las pares a las impares y viceversa. Concretamente las capas con mayor altura aparente son 2, 5, 7, 9, 12 y 14 ML con una altura que va desde  $0.30$  hasta  $0.36$  nm. Las capas con menor altura aparente son 3, 6, 8, 10 y 13 ML con una altura que va desde  $0.22$  hasta  $0.26$  nm. Esto supone una amplitud de oscilación máxima de un 50 % en relación a la distancia entre planos atómicos de la superficie Pb(111). La enorme magnitud de esta oscilación indica que no



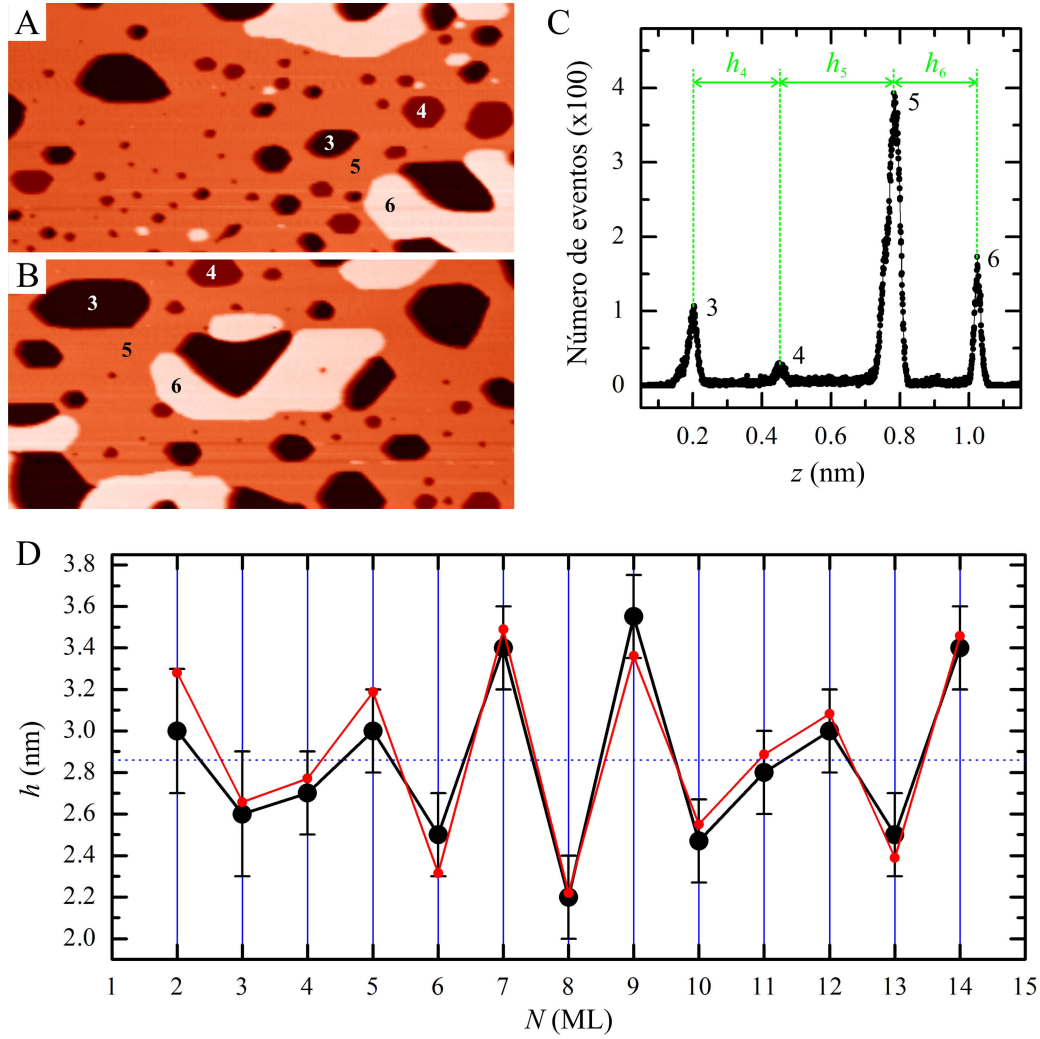


Figura 3.17: A y B: Imágenes STM sacadas del experimento de evolución térmica realizado sobre la película de 5 ML.  $250 \times 125 \text{ nm}^2$ ,  $V = -3 \text{ V}$ ,  $I = 0.08 \text{ nA}$ . C: Histograma de alturas de a las imágenes de los paneles A y B. D: Alturas aparentes de los diferentes grosores obtenidas a partir de los histogramas de las imágenes STM de los experimentos de evolución térmica (puntos negros). Los puntos rojos son un ajuste de la función 3.5 tomando  $k_F$  de la aproximación de electrones libres y con  $\theta = 0$ . La línea azul de puntos marca la distancia entre planos atómicos de la superficie Pb(111).

puede estar originada simplemente por relajaciones en las distancias entre planos atómicos: Su origen debe ser fundamentalmente electrónico. Los puntos rojos en el panel D de la figura 3.17 son un ajuste de la función 3.5 a los datos de altura aparente tomando  $k_F$  de la aproximación de electrones libres y con  $\theta = 0$ . En este caso todos los puntos del ajuste caen dentro del margen de error experimental. Esto indica que el modelo de acumulación de fase descrito en el apartado 3.1 también capta la física de este problema, como ocurría en el caso de las oscilaciones en  $T_R$  descritas en el apartado 3.2.6.

Las oscilaciones en la altura aparente se pueden explicar asumiendo que, dadas las condiciones de túnel empleadas, las imágenes STM son superficies a densidad de electrones constante sobre de la película. Teniendo en cuenta la dependencia en  $k_{||}$  del factor de transmisión de túnel (ecuación 2.12 del apartado 2.2.1), la mayor contribución a la densidad de electrones fuera de la película debe provenir de los estados ocupados con menor  $k_{||}$ , es decir, de los fondos de sub-banda de QWS por debajo del nivel de Fermi. Teniendo en cuenta además la dependencia en energía del factor de transmisión, la densidad de electrones fuera de la película (y por lo tanto la altura aparente) debe ser mayor cuanto más cerca del nivel de Fermi (por debajo) haya un fondo de sub-banda. En el panel D de la figura 3.5 se puede ver que los grosores que presentan un fondo de sub-banda cerca y por debajo del nivel de Fermi son 5, 7, 9, 12 y 14 ML, y estos mismos grosores son precisamente los que presentan mayor altura aparente en el panel D de la figura 3.17.

Por último, hay que tener en cuenta la posible contribución de las relajaciones en las distancias entre los planos atómicos de las películas a las oscilaciones observadas en la altura aparente. El origen de estas relajaciones es que, debido a la formación de las sub-bandas de QWS, la distribución de los electrones a lo largo de las películas deja de ser simétrica con respecto a los planos atómicos. Esta asimetría provoca fuerzas electrostáticas que a su vez provocan las relajaciones. Según cálculos DFT realizados sobre películas de plomo aisladas [67] y medidas de difracción de rayos X de superficie realizadas sobre películas de plomo crecidas sobre Si(111) [86], la contribución de estas relajaciones a las oscilaciones en la altura aparente es del orden de un 5 % en relación a la distancia entre planos atómicos de la superficie Pb(111).

### 3.3. Sistema Pb/Si(111)

#### 3.3.1. Preparación de la muestra

La superficie Si(111)-(7×7) se preparó en UHV realizando un calentamiento a 1300 K bajando la temperatura rápidamente en el rango de 1300 a 1100 K, lentamente en el rango de 1100 a 900 K y de nuevo rápidamente por debajo de 900 K. La duración de todo el proceso fue de 20 minutos aproximadamente. La superficie ( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )-R30°Pb/Si(111) se preparó depositando alrededor de 1ML de plomo a temperatura ambiente sobre la superficie Si(111)-(7×7) y calentándola posteriormente a unos 700 K durante 5 minutos aproximadamente. Una vez preparada esta superficie, la muestra se transfirió al STM y se acopló térmicamente con el criostato para poder regular su temperatura. Al igual que en el caso del sustrato de cobre, el plomo se depositó in-situ usando un evaporador montado en la campana del STM apuntando hacia la posición de la muestra. De este modo, tanto la deposición del plomo como las medidas STM se realizaron con la muestra acoplada al criostato, manteniendo su temperatura controlada en todo momento.

#### 3.3.2. El sustrato Si(111)

El silicio es un semiconductor del grupo XIV, con estructura cristalina tipo diamante. Esta estructura consiste en una red fcc con una base de dos átomos desplazados ( $\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}$ ) el uno con respecto al otro (donde  $a$  es el parámetro de red de la red cúbica de origen). La estructura diamante se genera a partir de la estructura fcc duplicando los planos atómicos (111) a una distancia  $\frac{\sqrt{3}a}{4}$  a lo largo de la dirección normal a la superficie. Por lo tanto, las superficies diamante(111) se pueden ver como una serie de planos atómicos con ordenamiento hexagonal dentro del plano y secuencia de apilamiento entre planos AaBbCc, donde las letras mayúsculas corresponden a los planos originales fcc y las minúsculas corresponden a sus dobles. En la figura 3.18, prescindiendo de las esferas amarillas, se puede ver la geometría de una superficie diamante(111). El panel A muestra la vista superior y el panel B la vista lateral a lo largo de la línea azul trazada en el panel A. En esta figura las esferas grises verdes y rojas corresponden a los átomos asociados a cada uno de los planos originales fcc respectivamente. En la vista lateral se aprecian claramente los planos originales y sus dobles. En el caso concreto de la superficie Si(111) la distancia entre primeros vecinos dentro de los planos atómicos es 0.384 nm, la distancia entre planos originales fcc es 0.314 nm, la distancia entre un plano original y su doble es 0.235 nm y la distancia entre un plano doble y el siguiente original es 0.078 nm. La superficie Si(111) preparada en UHV presenta una conocida reconstrucción con periodicidad 7×7 que se describe mediante el llamado “modelo de dímeros, adátomos y falla de apilamiento” [87].

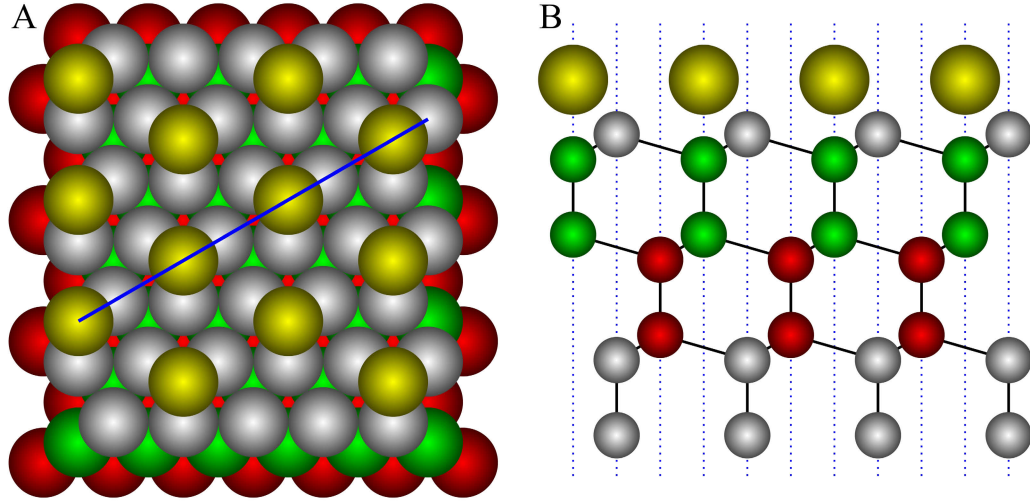


Figura 3.18: Diagramas de esferas de la estructura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ\text{Pb/Si(111)}$ . Panel A: Vista superior. Panel B: Vista lateral a lo largo de la línea azul trazada en el panel A. Las esferas grises, verdes y rojas corresponden a los átomos de silicio y las esferas amarillas corresponden a los átomos de plomo para el caso de recubrimiento  $\frac{1}{3}$  ML.

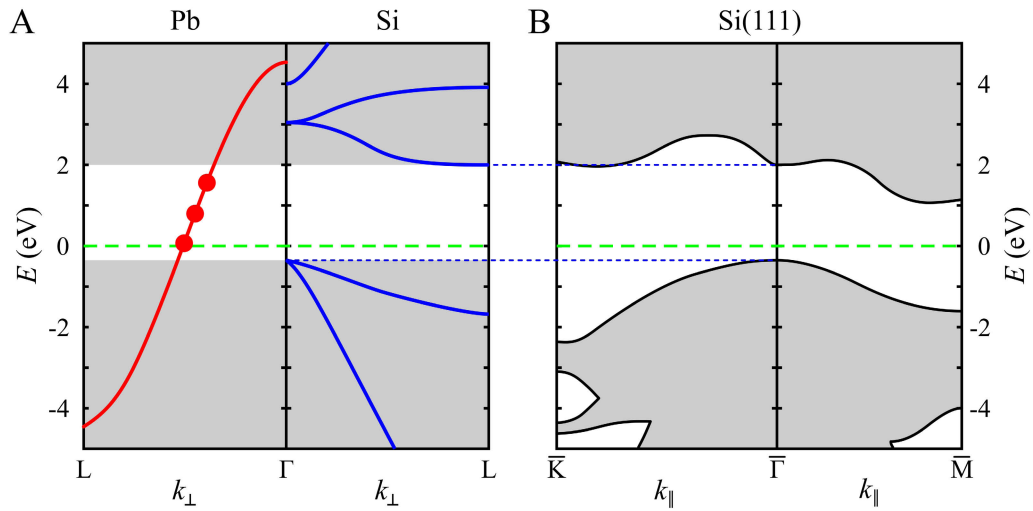


Figura 3.19: A: Diagramas de bandas del plomo y del silicio en volumen a lo largo de la dirección  $\Gamma\text{L}$ , normal a la superficie (111). Los puntos rojos simbolizan los fondos de sub-banda QWS. B: Proyección de bandas de volumen del silicio a lo largo de las direcciones de alta simetría de la zona de Brillouin de la superficie (111),  $\overline{\Gamma\text{M}}$  y  $\overline{\Gamma\text{K}}$ .

### 3.3.3. Estructura electrónica

En el panel A de la figura 3.19 se muestran los diagramas de bandas del plomo y del silicio en volumen a lo largo de la dirección  $\Gamma L$ , normal a la superficie (111). En estos diagramas las bandas del plomo se representan como líneas rojas y las del silicio como líneas azules. La línea verde discontinua marca el nivel de Fermi. Como se puede ver, en el rango de energía de  $-5$  a  $+5$  eV, el plomo presenta la banda sp descrita anteriormente en el apartado 3.2.3, mientras que el silicio sólo presenta estados por debajo de  $-0.5$  eV y por encima de  $+2$  eV aproximadamente (regiones sombreadas en el diagrama) [88]. A diferencia del caso del cobre, la zona de energía prohibida que se aprecia en torno al nivel de Fermi en el silicio es absoluta. Esto se puede ver en el panel B, donde se muestra la proyección de bandas de volumen del silicio a lo largo de las direcciones de alta simetría de la zona de Brillouin de la superficie (111),  $\overline{\Gamma M}$  y  $\overline{\Gamma K}$  [89]. En esta proyección las zonas sombreadas representan los estados de volumen, y se puede ver que la zona prohibida en torno al nivel de Fermi se extiende a toda la zona de Brillouin de superficie. Esta zona prohibida provoca el confinamiento electrónico de la banda sp del plomo en el rango de energía de  $-0.5$  a  $+2$  eV y, al igual que en el caso del sustrato de cobre, el confinamiento electrónico hace que la banda sp original se discretice en un conjunto de sub-bandas de QWS caracterizadas por un conjunto de valores discretos de  $k_{\perp}$ . Estos valores de  $k_{\perp}$  son los que cumplen el modelo de acumulación de fase descrito en el apartado 3.1 (ecuación 3.2). Los fondos de sub-banda se representan simbólicamente como puntos rojos en el diagrama de bandas del plomo.

Por otra parte, al igual que en el caso del sustrato de cobre, el esquema desarrollado en el apartado 3.1 (figura 3.1) para explicar los QSE partiendo de un gas de electrones libres confinado en una película 2D es aplicable también al sistema Pb/Si(111). Por lo tanto, la aparición de QSE en este sistema también es esperable y, en principio, sus propiedades también deberían variar con el grosor de la película siguiendo la forma de la función 3.5.

### 3.3.4. Crecimiento del plomo

A temperatura ambiente el plomo crece sobre la superficie Si(111)-(7 $\times$ 7) en modo Stranski-Krastanov, aunque hay ciertas discrepancias en la literatura acerca del grosor de la película inicial que cubre completamente el sustrato. Dependiendo del trabajo concreto, este grosor varía entre 1 ML [90] y 3 ML [91]. En cualquier caso, una vez formada la película el resto del plomo crece sobre ella en forma de islas tridimensionales. Al igual que ocurre en el caso del sustrato Cu(111) (apartado 3.2.5), bajando la temperatura se reduce el coeficiente de difusión superficial y el modo de crecimiento pasa a ser tipo 2D, aunque la calidad de

las películas que se obtienen de este modo sobre el sustrato Si(111)-(7×7) no es tan alta. Para conseguir una mejor calidad estructural se suele formar previamente una capa base de plomo sobre el sustrato de silicio y, a continuación, se deposita el resto del plomo sobre esta capa a baja temperatura [56, 57, 75]. La capa base tiene una estructura  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ\text{Pb/Si(111)}$  y un recubrimiento total de plomo de entre  $\frac{1}{6}$  y  $\frac{1}{3}$  ML [90–92]. En la figura 3.18 se muestran los diagramas de esferas de esta estructura. El panel A es la vista superior y el panel B es la vista lateral a lo largo de la línea azul trazada en el panel A. En esta figura las esferas grises, verdes y rojas corresponden a los átomos de silicio. Las esferas amarillas, que forman la estructura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ , corresponden a los átomos de plomo para el caso de recubrimiento  $\frac{1}{3}$  ML. Esta estructura puede presentar también recubrimientos menores debido a la sustitución de átomos de plomo por átomos de silicio hasta llegar a un recubrimiento de  $\frac{1}{6}$  ML, correspondiente a la sustitución de la mitad de los átomos de plomo.

En el panel A de la figura 3.20 se muestra una imagen STM tomada sobre la superficie  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ\text{Pb/Si(111)}$ . En esta imagen se pueden ver dos grandes terrazas separadas por un escalón que forma un ángulo promedio de unos  $45^\circ$  aproximadamente con respecto al eje vertical. También se puede ver un segundo escalón en la esquina superior izquierda. Dentro de las terrazas se aprecian algunas islas y piscinas (islas de vacantes). La altura de todos los escalones, incluidos los que forman las islas y piscinas, corresponde a la distancia entre planos atómicos de la superficie Si(111), de manera que provienen del sustrato. En los paneles B y C se muestra una imagen doble tomada sobre una de las terrazas de la imagen del panel A. Esta imagen doble se compone de una imagen formada por los barridos en sentido  $-x$  usando un voltaje de muestra de +1.5 V (canal de vuelta, panel B) y otra formada simultáneamente por los barridos en sentido  $+x$  usando un voltaje de muestra de -2.5 V (canal de ida, panel C). La imagen del panel B presenta una red hexagonal de protrusiones con periodicidad  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  en relación a la red atómica del silicio, y la imagen del panel C presenta una red similar a la anterior sólo que incompleta: En esta imagen aproximadamente la mitad de las protrusiones han desaparecido. Este fenómeno se puede explicar asumiendo que hay dos tipos de átomo en la estructura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  y que, dependiendo de las condiciones de túnel, el contraste entre ellos en las imágenes cambia. En este caso los dos tipos de átomo son plomo y silicio [91, 92] y, por lo tanto, nos encontramos en el caso de recubrimiento total de plomo  $\frac{1}{6}$  ML.

A 160 K el crecimiento del plomo sobre la superficie  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ\text{Pb/Si(111)}$  se produce capa a capa. En el panel superior izquierdo de la figura 3.21 se muestra una imagen STM tomada sobre esta superficie tras la deposición de aproximadamente 8 ML de plomo a 160 K. La imagen está tomada a esta misma temperatura, que se ha mantenido en todo momento desde la deposición. En la imagen se



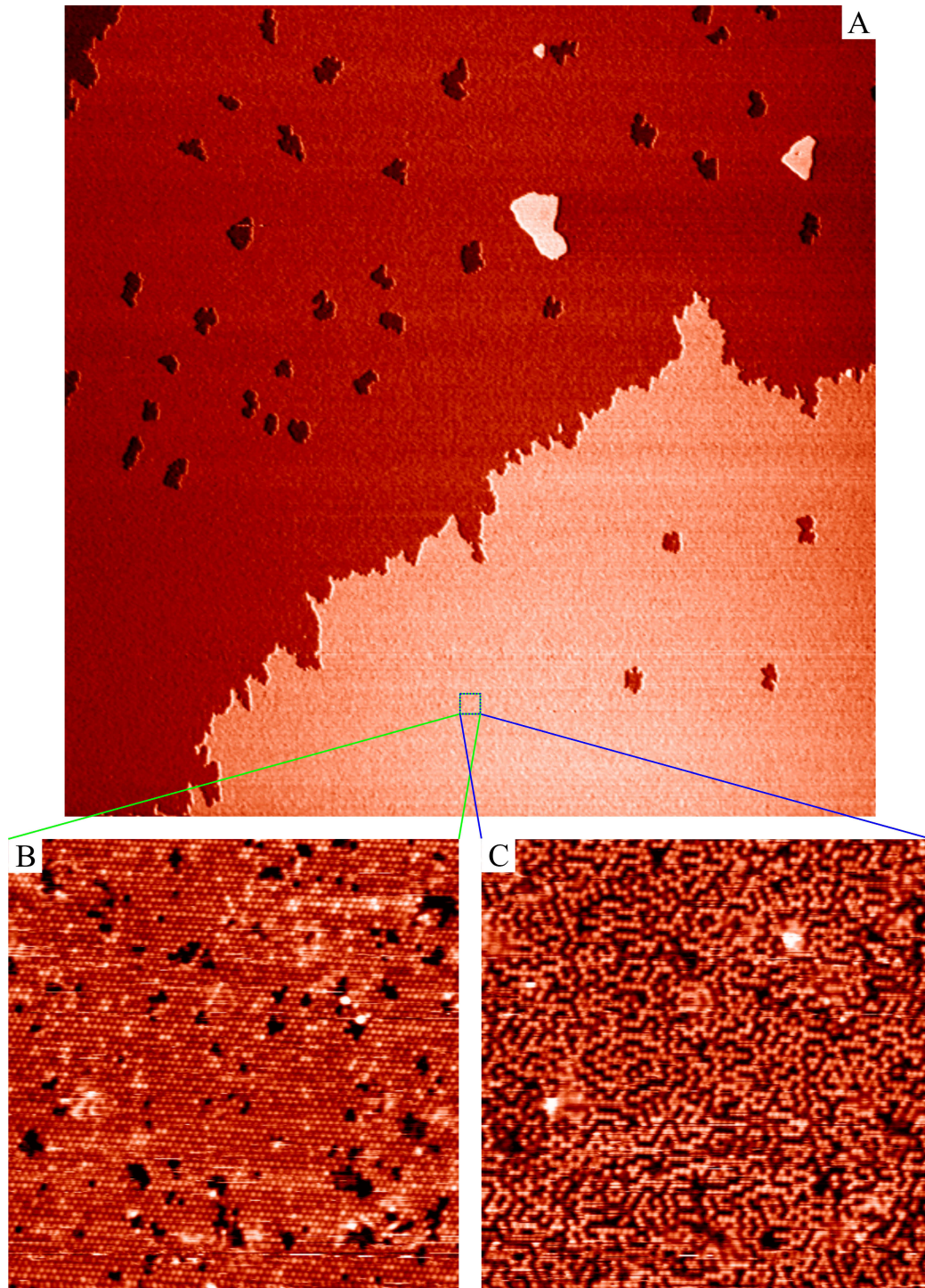


Figura 3.20: A: Imagen STM tomada sobre la superficie  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ\text{Pb/Si(111)}$ .  $2000 \times 2000 \text{ nm}^2$ ,  $V = -1 \text{ V}$ ,  $I = 0.1 \text{ nA}$ . B y C: Imagen doble tomada sobre la zona encuadrada en verde y azul en la imagen del panel A. B: Imagen del canal de vuelta.  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $V = +1.5 \text{ V}$ ,  $I = 0.1 \text{ nA}$ . C: Imagen del canal de ida.  $50 \times 50 \text{ nm}^2$ ,  $V = -2.5 \text{ V}$ ,  $I = 0.1 \text{ nA}$ .



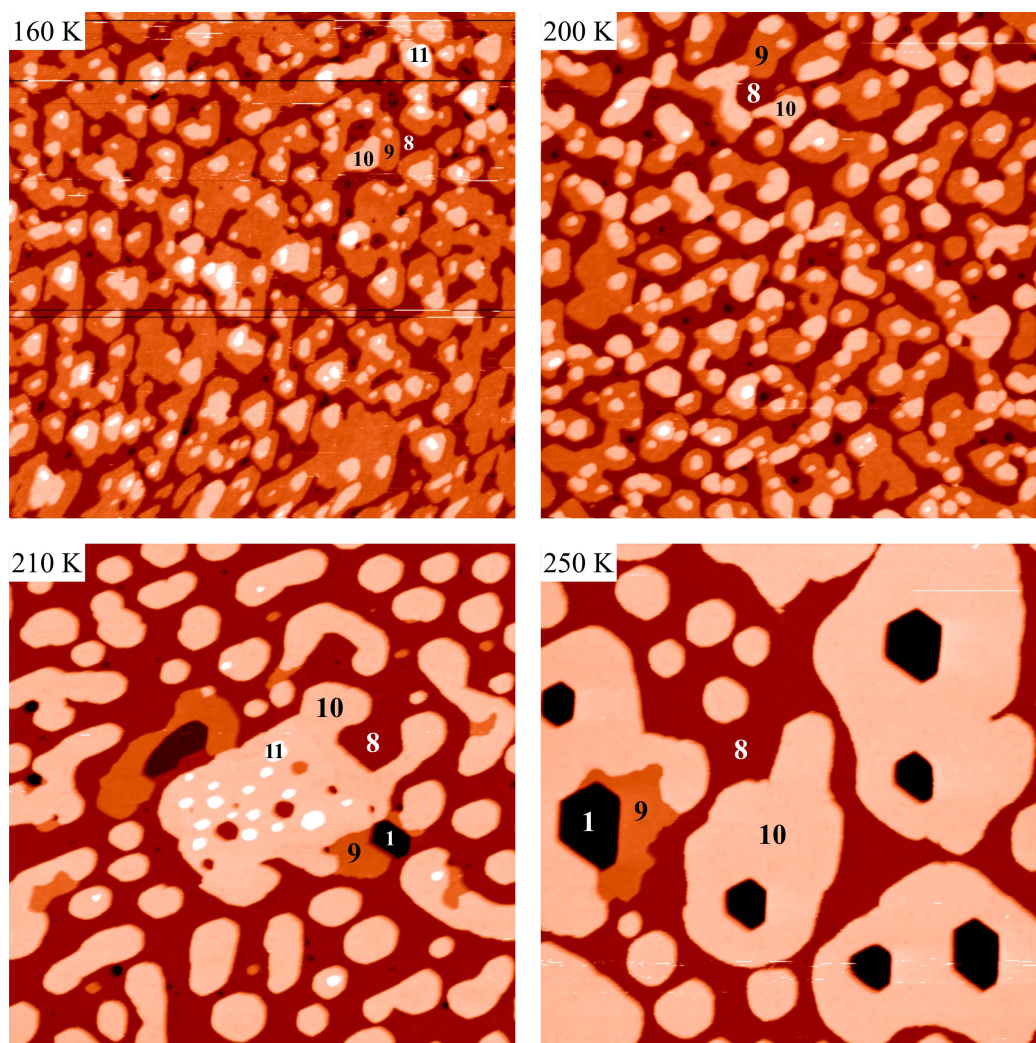


Figura 3.21: Imágenes STM tomadas en la superficie  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ\text{Pb/Si(111)}$  tras la deposición de 8 ML de plomo a 160 K. Tamaño de las imágenes:  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ . Parámetros de túnel:  $V = 3 \text{ V}$ ,  $I = 0.1 \text{ nA}$ . La temperatura de la muestra se indica junto a cada imagen. Los números sobre las imágenes indican el grosor local de plomo en capas atómicas.

aprecian 4 niveles cuya diferencia de altura equivale a la distancia entre planos atómicos de la superficie Pb(111). No se ve ningún escalón del sustrato, lo que significa que la imagen está comprendida en una misma terraza. Por otra parte, la frontera entre los diferentes niveles no tiene la forma dendrítica que se daba en el caso del sustrato de cobre. Esto indica que el coeficiente de difusión a lo largo de los escalones ya no es tan bajo en este caso. Para identificar los grosores absolutos de las diferentes zonas de esta película usamos el método basado en la descomposición térmica mencionado en el apartado 3.2.5. En los cuatro paneles de la figura 3.21 se puede ver la evolución de la película a medida que aumenta su temperatura (la temperatura se indica junto a cada imagen). A partir de 210 K comienza la formación de agujeros que llegan hasta la primera capa de plomo. Esta capa se identifica en las imágenes con resolución atómica porque presenta la estructura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  [75]. En la imagen tomada a 250 K, una vez identificada la primera capa, se obtiene el grosor de las demás en relación a ésta mediante perfiles topográficos y, siguiendo la evolución térmica en sentido inverso, se deducen los grosores en las demás imágenes sucesivamente hasta llegar a la imagen inicial. En todas estas imágenes el grosor local de la película de plomo se indica mediante números, asignando el número 1 a la capa con estructura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Como se puede ver, los grosores presentes en la película tras la deposición a 160 K son principalmente 8, 9 y 10 ML.

Así pues, mediante crecimiento a 160 K es posible obtener películas de plomo atómicamente planas de, en principio, cualquier grosor sobre el sustrato de silicio también, en analogía con lo que ocurre sobre el sustrato de cobre.

### 3.3.5. Altura aparente

Para estudiar la influencia del sustrato en los QSE observados en el apartado 3.2.8 se midieron también las alturas aparentes de los diferentes grosores de las películas de plomo depositadas sobre el sustrato de silicio. Al igual que en el caso del sustrato de cobre, las medidas se realizaron tomando histogramas de altura sobre zonas comprendidas en una misma terraza del sustrato en las imágenes STM. En este caso se usó un voltaje de muestra de  $-2$  V y una corriente túnel de  $0.1$  nA, condiciones en las que las imágenes se pueden seguir considerando superficies a densidad de estados ocupados constante sobre la muestra (ver apartado 2.2.1).

En el panel A de la figura 3.22 se muestra una imagen STM tomada en la superficie  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ\text{Pb/Si(111)}$  tras la deposición de aproximadamente 7 ML de plomo a 160 K. La imagen, tomada a 225 K, está comprendida en una misma terraza del sustrato y en ella la película de plomo presenta zonas de 6, 7, 8, 9 y 10 ML de grosor (incluyendo la capa inicial con estructura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ). Las diferentes zonas se indican con los números correspondientes. En el panel

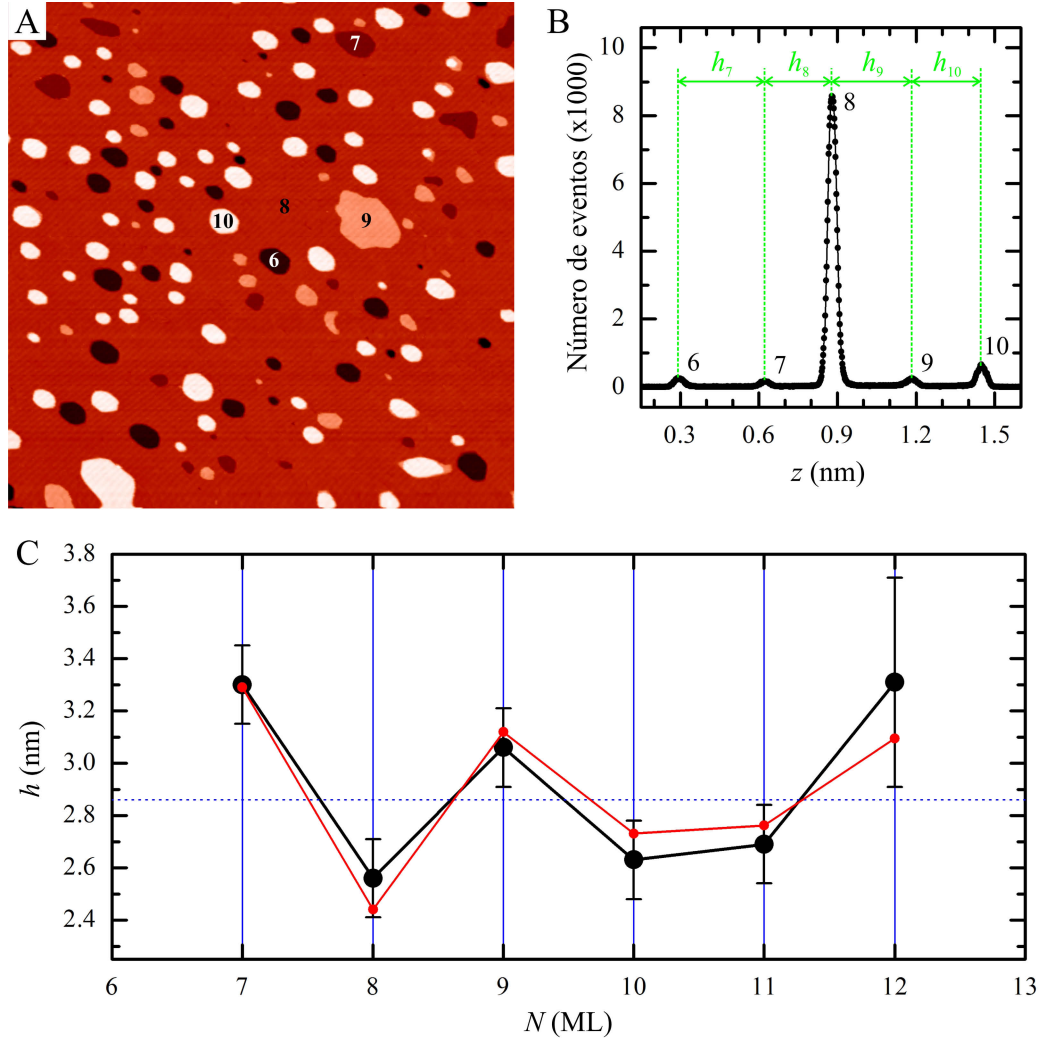


Figura 3.22: A: Imagen STM tomada en la superficie  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°Pb/Si(111) tras la deposición de aproximadamente 7 ML de plomo a 160 K. La imagen está tomada a 225 K.  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ,  $V = -2 \text{ V}$ ,  $I = 0.1 \text{ nA}$ . B: Histograma de alturas de a la imagen del panel A. C: Alturas aparentes de los diferentes grosores obtenidas a partir de los histogramas de varias imágenes STM tomadas en películas de plomo depositadas sobre la superficie  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°Pb/Si(111) a 160 K (puntos negros). Los puntos rojos son un ajuste de la función 3.5 tomando  $k_F$  de la aproximación de electrones libres y con  $\theta = 6.05 \text{ rad}$ . La línea azul de puntos marca la distancia entre planos atómicos de la superficie Pb(111).

B se muestra el histograma de alturas de esta imagen. El histograma presenta 5 picos que provienen de cada una de las diferentes zonas (indicadas también con números). En este histograma se pueden medir las alturas aparentes  $h_7$ ,  $h_8$ ,  $h_9$  y  $h_{10}$ .

En el panel C de la figura 3.22 se muestran las alturas aparentes de los diferentes grosores obtenidas a partir de los histogramas de varias imágenes STM tomadas en películas de plomo depositadas sobre el sustrato de silicio, similares a la que se muestra en el panel A. Las alturas aparentes se representan como puntos negros y, como se puede ver en este panel, oscilan en torno a la distancia entre planos atómicos de la superficie Pb(111) (indicada por la línea azul de puntos en la gráfica) con una periodicidad cercana a dos capas. Esta periodicidad no se cumple exactamente: Entre la décima y la decimosegunda capa se produce un corrimiento de fase en el que las capas con mayor altura aparente pasan de ser las impares a las pares. Concretamente las capas con mayor altura aparente son 7, 9 y 12 con una altura que va desde 0.31 hasta 0.33 nm. Las capas con menor altura aparente son 8, 10 y 11 ML con una altura que está entre 0.26 y 0.27 nm. Esto supone una amplitud de oscilación máxima de un 25 % en relación a la distancia entre planos atómicos de la superficie Pb(111). Los puntos rojos en el panel C de la figura 3.22 son un ajuste de la función 3.5 a los datos de altura aparente tomando  $k_F$  de la aproximación de electrones libres y con  $\theta = 6.05$  rad. Los puntos del ajuste caen dentro del margen de error experimental.

Por lo tanto, al igual que en el caso del sustrato de cobre, también se observan oscilaciones en las alturas aparentes de los diferentes grosores de las películas de plomo depositadas sobre el sustrato de silicio. El origen de estas oscilaciones es el mismo que el de las oscilaciones observadas en el caso del sustrato de cobre (ver apartado 3.2.8). La influencia del sustrato en los QSE se comenta a continuación, en el apartado 3.4.

### 3.4. Comparativa de resultados y conclusiones

Como se explicó en apartados anteriores, los sistemas Pb/Cu(111) y Pb/Si(111) presentan importantes diferencias tanto en la estructura de la interfase película-substrato como en el carácter metálico o semiconductor del substrato, y estas diferencias en principio deberían afectar a los QSE. Por este motivo, para estudiar la influencia del substrato en los QSE, es interesante comparar los diferentes datos experimentales y cálculos teóricos disponibles.

En la figura 3.23 se muestran los resultados obtenidos en esta memoria acerca los QSE en las películas de plomo junto con algunos datos experimentales y cálculos teóricos sacados de la literatura. También se muestran los correspondientes ajustes de la función 3.5:

$$f(N) \propto \cos(2k_F dN + \theta)$$

En los paneles A y B se pueden ver los resultados obtenidos en esta memoria para las  $T_R$  y las alturas aparentes sobre el substrato de cobre (apartados 3.2.6 y 3.2.8). Los puntos negros son los resultados experimentales y los puntos rojos son los ajustes de la función 3.5 a ellos tomando  $k_F$  de la aproximación de electrones libres y con  $\theta = 3.60$  rad y  $\theta = 0$  respectivamente. En el panel B también se muestran unos datos de difracción de átomos de He [68] representados como cuadrados verdes. Estos datos se obtienen de la interferencia entre los haces de átomos de He reflejados en zonas de la película con diferente grosor, y corresponden a la diferencia de altura entre los puntos de reflexión de los átomos de He sobre cada zona. Puesto que la reflexión se produce cuando los átomos de He alcanzan una cierta densidad de electrones (que depende linealmente de la energía del haz de He incidente [93]), estos datos son sensibles a la densidad de electrones sobre la superficie y, por lo tanto, son comparables con nuestros datos de altura aparente obtenidos mediante STM (ver apartados 3.2.8 y 2.2.1). Como se puede ver en este panel, los datos de difracción de átomos de He concuerdan con los nuestros dentro del margen de error experimental. En el panel C se muestran los resultados obtenidos en esta memoria para las alturas aparentes sobre el substrato de silicio (apartado 3.3.5). Los puntos negros son los resultados experimentales y los puntos rojos son el ajuste de la función 3.5 a éstos tomando  $k_F$  de la aproximación de electrones libres y con  $\theta = 6.05$  rad. Como se puede ver en la figura 3.23, las tres curvas correspondientes a los substratos de cobre y silicio (paneles A, B y C) presentan oscilaciones con una periodicidad cercana a dos capas y corrimientos de fase a cada 7-8 ML (las zonas de corrimiento de fase están sombreadas). En el caso del substrato de cobre (paneles A y B) los máximos en la  $T_R$  se corresponden con los mínimos en la altura aparente y viceversa. Por otra parte, las curvas de altura aparente (paneles B y C) son muy parecidas en ambos substratos: Los máximos y mínimos ocurren para los mismos grosores de película. Esto indica que la

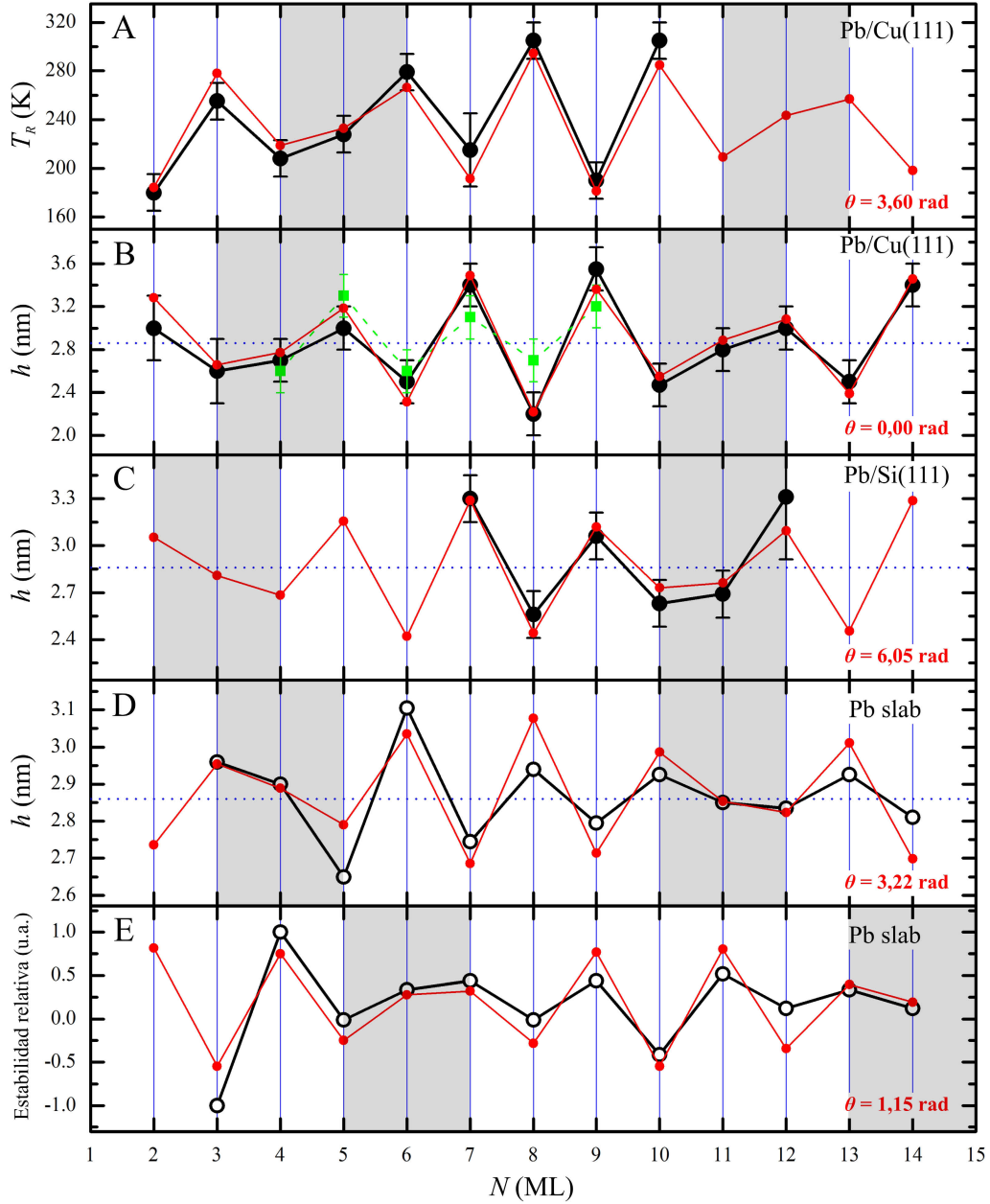


Figura 3.23: Comparativa de resultados acerca de los QSE en las películas de plomo. A:  $T_R$  sobre el sustrato de cobre (puntos negros). B: Alturas aparentes sobre el sustrato de cobre obtenidas mediante STM (puntos negros) y difracción de átomos de He [68] (cuadrados verdes). C: Alturas aparentes sobre el sustrato de silicio (puntos negros). D y E: Alturas aparentes y estabilidad térmica relativa calculadas mediante teoría DFT en películas aisladas [67] (círculos negros). Los puntos rojos son ajustes de la función 3.5:  $f(N) \propto \cos(2k_F dN + \theta)$

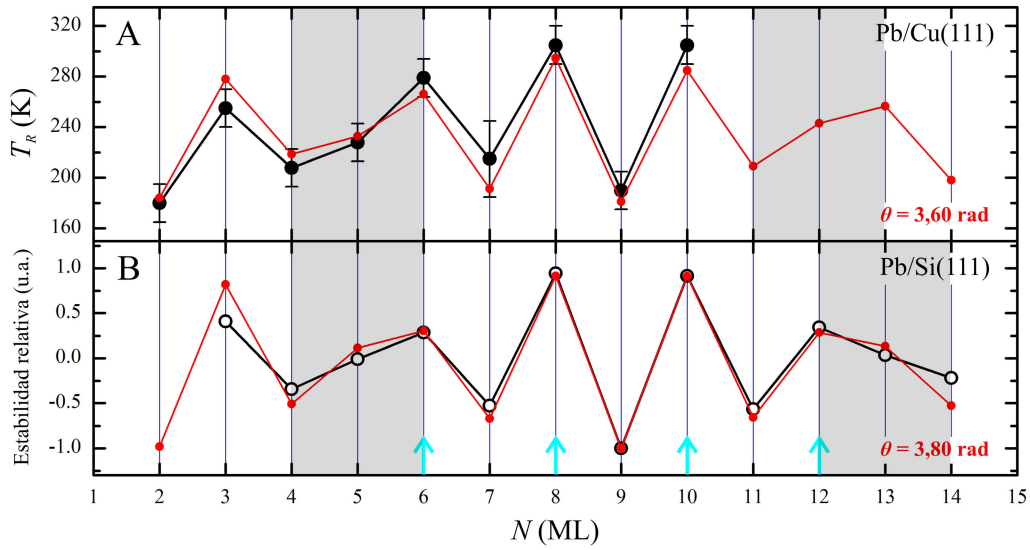


Figura 3.24: Comparativa de resultados acerca de los QSE en las películas de plomo. A:  $T_R$  sobre el sustrato de cobre (puntos negros) y ajuste de la función 3.5 (puntos rojos). B: Estabilidad térmica relativa sobre el sustrato de silicio obtenida mediante difracción de rayos X [57] (círculos negros) y ajuste de la función 3.5 (puntos rojos). Las flechas azules marcan los grosores más estables observados con STM [75].

influencia del cambio de sustrato entre cobre y silicio en los QSE asociados a la altura aparente de las películas de plomo es pequeña.

En los paneles D y E de la figura 3.23 se muestran unos cálculos de la altura aparente y la estabilidad térmica relativa de los diferentes grosores de una película de plomo aislada (sin sustrato) [67]. Los resultados de los cálculos se representan como círculos negros. En estos cálculos la estructura electrónica de la película se obtiene mediante teoría DFT en aproximación GGA, siguiendo un método de pseudo-potenciales ultrasuaves para alcanzar la convergencia de las funciones de onda. La altura aparente se calcula tomando perfiles a densidad de electrones constante y teniendo en cuenta las relajaciones en las distancias entre planos atómicos. La estabilidad térmica relativa de un cierto grosor se define como el negativo de la diferencia de energía total entre la película con ese mismo grosor y la película con una capa menos. Los puntos rojos en estos paneles son los ajustes de la función 3.5 a los cálculos tomando  $k_F$  de la aproximación de electrones libres y con  $\theta = 3.22$  rad para la altura aparente y  $\theta = 1.15$  rad para la estabilidad relativa. Como se puede ver en la figura 3.23, las curvas correspondientes a la película de plomo aislada (paneles D y E) también presentan oscilaciones con una periodicidad cercana a dos capas y corrimientos de fase a cada 7-8 ML, y en este caso los máximos en la altura aparente también se corresponden con los



mínimos en la estabilidad térmica relativa y viceversa, como en el caso del sustrato de cobre (paneles A y B). Sin embargo, en el caso de la película aislada los máximos en la altura aparente (panel D) se producen para grosores de película que presentan mínimos en el caso de los sustratos de cobre y silicio (paneles B y C), y viceversa. Esta diferencia podría sugerir que la eliminación del sustrato para llegar al caso ideal de la película aislada es mucho más influyente que el cambio de sustrato entre cobre y silicio. Ésta es una posibilidad pero hay que tener en cuenta que, como se comentó en el apartado 3.2.6, los resultados de los cálculos son extremadamente sensibles a la forma de las barreras de potencial utilizadas para modelar las interfases [71].

En la figura 3.24 se comparan los resultados obtenidos en esta memoria para las  $T_R$  sobre el sustrato de cobre (panel A) con datos de la estabilidad térmica relativa de los diferentes grosores de las películas de plomo depositadas sobre el sustrato de silicio obtenidos mediante difracción de rayos X de superficie [57] (círculos negros en el panel B). Estos datos se obtienen depositando la película de plomo a baja temperatura y siguiendo su evolución a medida que aumenta la temperatura tomando espectros de difracción de rayos X. Ajustando un modelo a estos espectros se deduce la fracción de área cubierta por los diferentes grosores de la película, y la estabilidad relativa de cada grosor se define como la fracción de área cubierta por éste en relación a sus grosores vecinos a una cierta temperatura. Las flechas azules en este panel marcan los grosores más estables observados con STM en la referencia [75]. En este caso se determina el grosor mediante perfiles topográficos en relación al nivel de base, que se identifica por la presencia de la estructura  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ . Estas observaciones de STM concuerdan con los datos de difracción de rayos X. Los puntos rojos en este panel son el ajuste de la función 3.5 a los datos de difracción de rayos X tomando  $k_F$  de la aproximación de electrones libres y con  $\theta = 3.80$  rad. Como se puede ver en la figura 3.24, la curva de estabilidad térmica relativa correspondiente al sustrato de silicio (panel B) también presenta oscilaciones con una periodicidad cercana a dos capas y corrimientos de fase a cada 7-8 ML, y además es muy parecida a la curva de  $T_R$  correspondiente al sustrato de cobre (panel A). Esto indica que la influencia del cambio de sustrato entre cobre y silicio en los QSE asociados a la estabilidad térmica relativa de las películas de plomo también es pequeña, como ocurre con los QSE asociados a la altura aparente (paneles B y C de la figura 3.23).

El hecho de que los efectos del cambio de sustrato entre cobre y silicio sean tan pequeños es sorprendente, ya que entre ambos sustratos hay importantes diferencias. Por un lado, la estructura de la interfase película-sustrato es completamente diferente entre un caso y el otro, como se puede ver en los apartados 3.2.4 y 3.3.4. Por otro lado, hay que tener en cuenta que el cobre es un metal y el silicio un semiconductor. En el caso del cobre la zona de energía prohibida que da lugar al confinamiento electrónico es direccional, mientras que en el caso del silicio

es absoluta. Pues a pesar de estas diferencias, como se puede ver en las figuras 3.23 y 3.24, las películas de plomo depositadas sobre ambos sustratos tienen un comportamiento similar.

Por otra parte, los ajustes de la función 3.5 son bastante buenos en todos los casos (figuras 3.23 y 3.24). Esto significa que el modelo de acumulación de fase descrito en el apartado 3.1 (ecuación 3.2), a pesar de su sencillez, es capaz de explicar las oscilaciones observadas tanto en la estabilidad térmica como en la altura aparente de las películas de plomo, incluso usando la aproximación de electrones libres para describir la banda sp del plomo en dirección normal a la superficie. Como se explicó en el apartado 3.1, el origen de estas oscilaciones es el cambio en la distribución en energía de las sub-bandas de QWS en relación al nivel de Fermi al variar el grosor de la película. El cambio en esta distribución se puede considerar periódico con un periodo  $\lambda_F/2$  (ecuación 3.3), lo que lleva a la idea de que las propiedades físicas del sistema también deben oscilar con este mismo periodo. Ahora bien, hay que tener en cuenta que el grosor de la película no varía de forma continua, sino que sólo puede tomar ciertos valores discretos correspondientes a números enteros de capas atómicas. Estos valores son los múltiplos de la distancia entre planos atómicos de la superficie en cuestión ( $d$ ). Usando la aproximación de electrones libres para el caso de la superficie Pb(111) resulta que<sup>3</sup>:

$$10 \frac{\lambda_F}{2} = 7d \quad (3.6)$$

$$\frac{10}{7} \approx \frac{9}{6} = \frac{3}{2} \rightarrow 3 \frac{\lambda_F}{2} \approx 2d \quad (3.7)$$

Según la ecuación 3.7, en dos capas atómicas caben aproximadamente tres intervalos  $\lambda_F/2$ , lo que explica las oscilaciones con periodicidad de dos capas. Puesto que la ecuación 3.7 es aproximada, la periodicidad de dos capas no se cumple exactamente, y esto explica la existencia de los corrimientos de fase. Como se puede ver en la ecuación 3.6, el encaje exacto se produce en 7 capas atómicas, distancia en la que caben 10 intervalos  $\lambda_F/2$ . Esto es consistente con la distancia entre corrimientos de fase observada.

En conjunto, tanto los datos correspondientes a las películas crecidas sobre los sustratos de cobre y silicio como los cálculos realizados sobre las películas aisladas indican que los grosores más estables son aquellos que presentan menor altura aparente y viceversa. Esto sugiere que, al menos en el caso de las películas de plomo, la presencia de fondos de sub-banda QWS cerca y por debajo del nivel de Fermi implica que el sistema se encuentra en una situación desfavorable energéticamente.

<sup>3</sup>Este resultado es general para todos los metales con estructura cristalina fcc y 4 electrones de valencia por átomo.

Finalmente hay que destacar que, debido a los QSE, las películas de plomo 8 y 10 ML sobre el sustrato de cobre presentan una  $T_R$  superior a temperatura ambiente. De hecho, como se puede ver en el apartado 3.2.7, estas películas se mantienen atómicamente planas en estado meta-estable a temperatura ambiente durante varias horas, aunque se acaban rompiendo por la presencia de zonas de alta densidad de escalones en el sustrato de cobre. En principio, eliminando estas zonas del sustrato, las películas de 8 y 10 ML deberían mantenerse atómicamente planas a temperatura ambiente indefinidamente. Esto sugiere que los QSE se pueden aprovechar para producir películas atómicamente planas de grosores particularmente estables sobre grandes distancias laterales.

## Conclusiones generales

En esta memoria se estudian dos casos de la influencia de la estructura electrónica local en las propiedades de las superficies mediante microscopía de efecto túnel. Por un lado, se estudia el problema de la interpretación de las imágenes STM con resolución atómica tomadas sobre las superficies de óxidos metálicos y, por otro lado, se estudian los efectos cuánticos asociados al tamaño en las películas metálicas nanométricas.

Para abordar el problema de la interpretación de las imágenes STM con resolución atómica en las superficies de óxidos metálicos, en el capítulo 2 se estudian las superestructuras  $2 \times 2$ ,  $2 \times 1$  y  $1 \times 1$  de oxígeno adsorbido sobre la superficie Ru(0001). Mediante el análisis de las imágenes experimentales y recurriendo a simulaciones basadas en cálculos de primeros principios usando una punta terminada en tungsteno, se identifican las posiciones atómicas en las imágenes tomadas sobre las tres superestructuras. A continuación se estudia la influencia de los parámetros de túnel y la terminación química de la punta en las imágenes tomadas sobre la superestructura  $2 \times 2$ . Los resultados de este estudio sugieren que, en el caso general de las superficies de óxidos metálicos, la correcta identificación de los átomos de oxígeno en las imágenes STM requiere la comparación de las imágenes experimentales con simulaciones que tengan en cuenta la estructura y composición química de la punta, abarcando un amplio rango de parámetros de túnel.

Para abordar el problema de los efectos cuánticos asociados al tamaño en las películas metálicas nanométricas, en el capítulo 3 se estudian la  $T_R$  y la altura aparente de las películas de plomo crecidas a baja temperatura sobre los sustratos Cu(111) y Si(111) en función del grosor de la película. Tanto en el caso de la  $T_R$  (sobre el sustrato de cobre) como en el caso de la altura aparente (sobre ambos sustratos) se detectan oscilaciones con periodicidad cercana a dos capas y corrimientos de fase cada 7-8 capas. Utilizando el modelo de acumulación de fase y la aproximación de electrones libres para describir la banda sp del plomo es posible reproducir todas estas oscilaciones. También se observa que la  $T_R$  de 8 y 10 ML está por encima de temperatura ambiente, lo que implica que las películas de estos grosores, si fueran perfectas, deberían permanecer estables a esta temperatura

indefinidamente. En nuestro caso estas películas se rompen al cabo de algunas horas debido a la presencia de zonas de alta densidad de escalones en el sustrato de cobre pero, aún así, la elevada  $T_R$  sugiere que los QSE se pueden aprovechar para favorecer la formación películas atómicamente planas de grosores particularmente estables sobre grandes distancias laterales. Por otra parte, comparando nuestros resultados con otros datos experimentales y cálculos teóricos sacados de la literatura, se llega a la conclusión de que la influencia del cambio de sustrato entre Cu(111) y Si(111) es relativamente pequeña. Finalmente se observa que, tanto en el caso de los sustratos de cobre y silicio como en el caso ideal de las películas aisladas, los grosores más estables son aquellos que presentan menor altura aparente y viceversa. Esto sugiere que, en el caso general de las películas de plomo, la presencia de fondos de sub-banda QWS cerca y por debajo del nivel de Fermi implica que el sistema se encuentra en una situación desfavorable energéticamente.

# Bibliografía

- [1] E.W. MÜLLER y K. BAHADUR, *Physical Review* **102**, 624 (1956).
- [2] E.W. MÜLLER, *Journal of Applied Physics* **27**, 474 (1956).
- [3] A.V. CREWE, J. WALL, y J. LANGMORE, *Science* **168**, 1338 (1970).
- [4] G. BINNING, H. ROHRER, C. GERBER, y E. WEIBEL, *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).
- [5] G. BINNIG, H. ROHRER, C. GERBER, y E. WEIBEL, *Physical Review Letters* **50**, 120 (1983).
- [6] R.M. FEENSTRA y A.P. FEIN, *Physical Review B* **32**, 1394 (1985).
- [7] R.J. BEHM, W. HÖSLER, E. RITTER, y G. BINNING, *Physical Review Letters* **56**, 228 (1986).
- [8] R.S. BECKER, J.A. GOLOVCHENKO, y B.S. SWARTZENTRUBER, *Physical Review Letters* **54**, 2678 (1985).
- [9] R.M. FEENSTRA, J.A. STROSCIO, J. TERSOFF, y A.P. FEIN, *Physical Review Letters* **58**, 1192 (1987).
- [10] G. BINNIG y H. ROHRER, 1986, Discurso de entrega del premio Nobel (<http://nobelprize.org>).
- [11] A.L. DE LOZANNE, S.A. ELROD, y C.F. QUATE, *Physical Review Letters* **54**, 2433 (1985).
- [12] Omicron NanoTechnology GmbH (<http://www.omicron.de>).
- [13] Pfeiffer Vacuum (<http://www.pfeiffer-vacuum.com>).
- [14] Thermionics Vacuum Products (<http://www.thermionics.com>).
- [15] Arun Microelectronics Ltd (<http://www.vacuumtechnical.com/AML>).

- [16] A. ZANGWILL, *Physics at surfaces*, Cambridge University Press, 1988.
- [17] N.W. ASHCROFT y N.D. MERMIN, *Solid state physics*, Saunders College, 1976.
- [18] S.A. CHAMBERS, *Surface Science Reports* **39**, 105 (2000).
- [19] J. JACOBSEN, B. HAMMER, K.W. JACOBSEN, y J.K. NORSKOV, *Physical Review B* **52**, 14954 (1995).
- [20] F. BISCARINI, C. BUSTAMANTE, y V.M. KENKRE, *Physical Review B* **51**, 11089 (1995).
- [21] J. WINTERLIN, J. TROST, S. RENISCH, R. SCHUSTER, T. ZAMBELLI, y G. ERTL, *Surface Science* **394**, 159 (1997).
- [22] P. SAUTET, *Surface Science* **374**, 406 (1997).
- [23] H. OVER, Y.D. KIM, A.P. SEITSONEN, S. WENDT, E. LUNDGREN, M. SCHMID, P. VARGA, A. MORGANTE, y G. ERTL, *Science* **287**, 1474 (2000).
- [24] H. OVER, A.P. SEITSONEN, E. LUNDGREN, M. SCHMID, y P. VARGA, *Surface Science* **515**, 143 (2002).
- [25] U. DIEBOLD, J.F. ANDERSON, K.O. NG, y D. VANDERBILT, *Physical Review Letters* **77**, 1322 (1996).
- [26] U. DIEBOLD, J. LEHMAN, T. MAHMOUD, M. KUHN, G. LEONARDELLI, W. HEBENS-TREIT, M. SCHMID, y P. VARGA, *Surface Science* **411**, 137 (1998).
- [27] R. SCHAUB, P. THOSTRUP, N. LOPEZ, E. LAEGSGAARD, I. STENSGAARD, J.K. NORSKOV, y F. BESENBACHER, *Physical Review Letters* **87**, 266104 (2001).
- [28] R. SCHAUB, E. WAHLSTROM, A. RONNAU, E. LAEGSGAARD, I. STENSGAARD, y F. BESENBACHER, *Science* **299**, 377 (2003).
- [29] J. BARDEEN, *Physical Review Letters* **6**, 57 (1961).
- [30] J. TERSOFF y D.R. HAMANN, *Physical Review Letters* **50**, 1998 (1983).
- [31] J. TERSOFF y D.R. HAMANN, *Physical Review B* **31**, 805 (1985).
- [32] N.D. LANG, *Physical Review B* **34**, 5947 (1986).
- [33] N.V. SMITH, *Physical Review B* **32**, 3549 (1985).
- [34] S.D. KEVAN, *Physical Review Letters* **50**, 526 (1983).



- [35] G.A.D. BRIGGS y A.J. FISHER, *Surface Science Reports* **33**, 3 (1999).
- [36] W. HOFER, *Progress in Surface Science* **71**, 147 (2003).
- [37] P.J. FEIBELMAN, J.E. HOUSTON, H.L. DAVIS, y D.G. O'NEILL, *Surface science* **302**, 81 (1994).
- [38] M. LINDROOS, H. PFNUR, G. HELD, y D. MENZEL, *Surface Science* **222**, 451 (1989).
- [39] H. PFNUR, G. HELD, M. LINDROOS, y D. MENZEL, *Surface Science* **220**, 43 (1989).
- [40] C. STAMPFL y M. SCHEFFLER, *Physical Review B* **54**, 2868 (1996).
- [41] P. QUINN, D. BROWN, D.P. WOODRUFF, T.C.Q. NOAKES, y P. BAILEY, *Surface Science* **491**, 208 (2001).
- [42] C. STAMPFL, S. SCHWEGMANN, H. OVER, M. SCHEFFLER, y G. ERTL, *Physical Review Letters* **77**, 3371 (1996).
- [43] K. REUTER, M.V. GANDUGLIA-PIROVANO, C. STAMPFL, y M. SCHEFFLER, *Physical Review B* **65**, 165403 (2002).
- [44] J.P. PERDEW, J.A. CHEVARY, S.H. VOSKO, K.A. JACKSON, M.R. PEDERSON, D.J. SINGH, y C. FIOHAIS, *Physical Review B* **46**, 6671 (1992).
- [45] G. KRESSE y J. HAFNER, *Physical Review B* **47**, 558 (1993).
- [46] G. KRESSE y J. HAFNER, *Physical Review B* **49**, 14251 (1994).
- [47] G. KRESSE y J. FURTHMULLER, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [48] G. KRESSE y J. FURTHMULLER, *Physical Review B* **54**, 11169 (1996).
- [49] K. REUTER, Comunicación privada.
- [50] V.B. SANDOMIRSKII, *Soviet Physics JETP* **25**, 101 (1967).
- [51] H. BRUNE, *Surface Science Reports* **31**, 121 (1998).
- [52] W.K. BURTON y N. CABRERA, *Discussions. Faraday Society* **5**, 40 (1949).
- [53] J.E. AVRON, L.S. BALFOUR, C.G. KUPER, J. LANDAU, S.G. LIPSON, y L.S. SCHULMAN, *Physical Review Letters* **45**, 814 (1980).

- [54] R. MIRANDA, E.V. ALBANO, S. DAISER, G. ERTL, y K. WANDELT, *Physical Review Letters* **51**, 782 (1983).
- [55] C.M. WEI y M.Y. CHOU, *Physical Review B* **66**, 233408 (2002).
- [56] M.H. UPTON, C.M. WEI, M.Y. CHOU, T.C. MILLER, y T. CHIANG, *Physical Review Letters* **93**, 26802 (2004).
- [57] P. CZOSCHKE, H. HONG, L. BASILE, y T.C. CHIANG, *Physical Review Letters* **93**, 36103 (2004).
- [58] R.C. JAKLEVIC y J. LAMBE, *Physical Review B* **12**, 4146 (1975).
- [59] M. JALOCHOWSKI, E. BAUER, H. KNOPPE, y G. LILIENKAMP, *Physical Review B* **45**, 13607 (1992).
- [60] M. JALOCHOWSKI, M. HOFFMAN, y E. BAUER, *Physical Review Letters* **76**, 4227 (1996).
- [61] Y. GUO, Y.F. ZHANG, X.Y. BAO, T.Z. HAN, Z. TANG, L.X. ZHANG, W.G. ZHU, E.G. WANG, Q. NIU, Z.Q. QIU, J.F. JIA, Z.X. ZHAO, y Q.K. XUE, *Science* **306**, 1915 (2004).
- [62] D. EOM, S. QIN, M.Y. CHOU, y C.K. SHIH, *Physical Review Letters* **96**, 27005 (2006).
- [63] F.K. SCHULTE, *Surface Science* **55**, 427 (1976).
- [64] J.J. PAGGEL, C.M. WEI, M.Y. CHOU, D.A. LUH, T. MILLER, y T.C. CHIANG, *Physical Review B* **66**, 233403 (2002).
- [65] L. ABALLE, A. BARINOV, A. LOCATELLI, S. HEUN, y M. KISKINOVA, *Physical Review Letters* **93**, 196103 (2004).
- [66] T.L. CHAN, C.Z. WANG, M. HUPALO, M.C. TRINGIDES, y K.M. HO, *Physical Review Letters* **96**, 226102 (2006).
- [67] G. MATERZANINI, P. SAALFRANK, y P.J.D. LINDAN, *Physical Review B* **63**, 235405 (2001).
- [68] J. BRAUN y J.P. TOENNIES, *Surface Science Letters* **384**, L858 (1997).
- [69] W.B. SU, S.H. CHANG, W.B. JIAN, C.S. CHANG, L.J. CHEN, y T.T. TSONG, *Physical Review Letters* **86**, 5116 (2001).
- [70] P. SAALFRANK, *Surface Science* **274**, 449 (1992).

- 
- [71] E. OGANDO, N. ZABALA, E.V. CHULKOV, y M.J. PUSKA, *Physical Review B* **69**, 153410 (2004).
- [72] B. HINCH, C. KOZIOL, J.P. TOENNIES, y G. ZHANG, *Europhysics Letters* **10**, 341 (1989).
- [73] R. OTERO, A.L. VÁZQUEZ DE PARGA, y R. MIRANDA, *Physical Review B* **66**, 115401 (2002).
- [74] J.H. DIL, J.W. KIM, S. GOKHALE, M. TALLARIDA, y K. HORN, *Physical Review B* **70**, 45405 (2004).
- [75] M.M. ÖZER, Y. JIA, B. WU, Z. ZHANG, y H.H. WEITERING, *Physical Review B* **72**, 113409 (2005).
- [76] K. HORN y B. REIHL, *Physical Review B* **30**, 1711 (1984).
- [77] K. WÜRDE, A. MAZUR, y J. POLLMANN, *Physical Review B* **49**, 7679 (1994).
- [78] B. SEGALL, *Physical Review* **125**, 109 (1962).
- [79] Proyección generada con el programa ELAN desarrollado por Victor Joco, Jesús Martínez Blanco, Nikolai Mikuszeit y Enrique García Michel.
- [80] J.R. ANDERSON y A.V. GOLD, *Physical Review* **139**, 1459 (1965).
- [81] R. OTERO, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2001.
- [82] J. HENRION y G.E. RHEAD, *Surface Science* **29**, 20 (1972).
- [83] J. CAMARERO, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1999.
- [84] J.E. PRIETO, Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 1998.
- [85] R. OTERO, A.L. VÁZQUEZ DE PARGA, y R. MIRANDA, *Surface Science* **447**, 143 (2000).
- [86] P. CZOSCHKE, H. HONG, L. BASILE, y T.C. CHIANG, *Physical Review Letters* **91**, 226801 (2003).
- [87] K. TAKAYANAGI, Y. TANISHIRO, M. TAKAHASHI, y S. TAKAHASHI, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **3**, 1502 (1985).
- [88] J.R. CHELIKOWSKY y M.L. COHEN, *Physical Review B* **10**, 5095 (1974).
- [89] J. IHM, M.L. COHEN, y J.R. CHELIKOWSKY, *Physical Review B* **22**, 4610 (1980).

- [90] J.A. CARLISLE, T. MILLER, y T.C. CHIANG, *Physical Review B* **45**, 3400 (1992).
- [91] E. GANZ, I.N.G.S. HWANG, F. XIONG, S.K. THEISS, y J. GOLOVCHENKO, *Surface science* **257**, 259 (1991).
- [92] E. GANZ, F. XIONG, I.S. HWANG, y J. GOLOVCHENKO, *Physical Review B* **43**, 7316 (1991).
- [93] N. ESBJERG y J.K. NORSKOV, *Physical Review Letters* **45**, 807 (1980).

## Lista de publicaciones

- F. CALLEJA, A. ARNAU, J.J. HINAREJOS, A.L. VÁZQUEZ DE PARGA, W.A. HOFER, P.M. ECHENIQUE, y R. MIRANDA. Contrast reversal and shape changes of atomic adsorbates measured with scanning tunneling microscopy. *Physical Review Letters* **92**, 206104 (2004).
- F. CALLEJA, J.J. HINAREJOS, A.L. VÁZQUEZ DE PARGA, y R. MIRANDA. Observing the lateral confinement of surface state electrons in room temperature stable metallic nanostructures. *European Physical Journal B* **40**, 415 (2004).
- R. OTERO, F. CALLEJA, V.M. GARCÍA-SUÁREZ, J.J. HINAREJOS, J. DE LA FIGUERA, J. FERRER, A.L. VÁZQUEZ DE PARGA, y R. MIRANDA. Tailoring surface electronic states via strain to control adsorption: O/Cu/Ru(0001). *Surface Science* **550**, 65 (2004).
- C. CORRIOL, F. CALLEJA, A. ARNAU, J.J. HINAREJOS, A.L. VÁZQUEZ DE PARGA, W.A. HOFER, y R. MIRANDA. Role of surface geometry and electronic structure in STM images of O/Ru(0001). *Chemical Physics Letters* **405**, 131 (2005).
- F. CALLEJA, J.J. HINAREJOS, A.L. VÁZQUEZ DE PARGA, S.M. SUTURIN, N.S. SOKOLOV, y R. MIRANDA. Epitaxial growth of CaF<sub>2</sub>(111) on Cu(111) visualized by STM. *Surface Science* **582**, 14 (2005).
- F. CALLEJA, V.M. GARCÍA-SUÁREZ, J.J. HINAREJOS, J. FERRER, A.L. VÁZQUEZ DE PARGA, y R. MIRANDA. Relationship between strain and the surface electronic structure of Cu(111) films on Ru(0001): Theory and experiment. *Physical Review B* **71**, 125412 (2005).
- F. CALLEJA, M.C.G. PASSEGGI JR., J.J. HINAREJOS, A.L. VÁZQUEZ DE PARGA, y R. MIRANDA. Real-space direct visualization of the layer-dependent roughening transition in nanometer-thick Pb films. *Physical Review Letters* **97**, 186104 (2006).

- D. BARREDO, F. CALLEJA, A.E. WEEKS, P. NIETO, J.J. HINAREJOS, G. LAURENT, A.L. VÁZQUEZ DE PARGA, D.A. MACLAREN, D. FARÍAS, W. ALLISON, y R. MIRANDA. Si(111)–H(1x1): A mirror for atoms characterized by AFM, STM, He and H<sub>2</sub> diffraction. *Surface Science* **601**, 24 (2007).

# Agradecimientos

A Amadeo López (mi director de tesis) le agradezco sus enseñanzas de STM y su dirección de tesis en general, en la que ha invertido un gran esfuerzo en todo momento. De Juanjo Hinarejos he aprendido todo lo que sé del diseño, construcción y utilización de dispositivos en ultra alto vacío. A Rodolfo Miranda le agradezco sus enseñanzas de física de estado sólido en general (tanto en la carrera como durante la tesis). Mario Passeggi también ha participado en buena parte de los resultados que se presentan en esta memoria, y también he tenido ocasión de aprender de él. A John Polanyi y su grupo les agradezco que me acogieran en su laboratorio de Toronto durante el verano del 2005. También tengo que darle las gracias a los miembros del taller mecánico del departamento de física de la materia condensada y del SEGAINVEX, especialmente a Jose Rodríguez, Santiago Márquez y Andrés Buendía. Sin su trabajo, los resultados presentados en esta memoria tampoco habrían sido posibles.

Y qué decir de mis compañeros de laboratorio. Ellos son los responsables de que me levantara todos los días (o casi todos) con ganas de ir a trabajar. Incluso alguna vez me he alegrado de que se acabaran las vacaciones para poder volver al laboratorio, ante el asombro de Bea. En este sentido tengo que mencionar especialmente a Juanjo, por las largas sesiones de trabajo en compañía de Jimi Hendrix, Johnny Winter y otros grandes músicos. En el apartado musical también tengo que mencionar a Farid (el califa de Alcorcón) y a Rodolfo, por los conciertos de guitarra perpetrados tanto dentro como fuera del laboratorio. Estoy muy agradecido también a mis compañeros de la quinta planta por aguantarme durante estos últimos años, especialmente a Cristina, Juanjo (otra vez), Victor, Jesús y Nikolai. Con los tres últimos he tenido el placer de jugar al billar, a los dardos y al ordenador, y también he tomado alguna que otra cerveza (aunque no en horario de trabajo, claro). Al resto de compañeros en general les agradezco el magnífico ambiente que contribuyen a crear en nuestro laboratorio. Trabajar y convivir día a día con todos ellos es un placer.

Por otra parte, los responsables últimos de este trabajo son mis padres. A parte de hacerme, ellos me han enseñado que tener la posibilidad de estudiar (e investigar) es un privilegio que tiene poca gente en el mundo, y que hay que aprovecharlo



al máximo. En cuanto a mi afición por la física posiblemente sea culpa de mi padre, que es físico. Finalmente, la persona que más me ha motivado en todo lo que hago desde que la conozco (hace 9 años ya) es Beatriz, mi compañera de vida. A ella le dedico esta tesis.